

Ringöffnungspolymerisation polarer Monomere mit mono- und bimetallischen Initiatoren der Gruppen 2 und 12

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegt der Fakultät für Chemie
der Universität Duisburg-Essen

von
Dirk Piesik
aus Bottrop

Februar 2010

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 2005 bis Juli 2009 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sjoerd Harder im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Sjoerd Harder
2. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

Vorsitzender: Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2010

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Kapitel

Ringöffnungspolymerisation zyklischer, polarer Monomere

1.1 Biologisch erneuerbare Polymere	1
1.2 Polycarbonate	1
1.2.1 Grundlagen der alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO ₂	3
1.2.2 Erste Entwicklungen in der alternierenden Copolymerisation	5
1.2.3 β -Diketiminat-Zink-Komplexe	9
1.2.4 Bimetallischer Mechanismus	13
1.3 Polyester	16
1.3.1 Eigenschaften und Synthese von Polylactiden	16
1.3.2 Stereoisomere	19
1.3.3 Industrielle Synthese und akademische Ansätze	20
1.4 Polyether	22
1.4.1 Darstellungsmethoden	22
1.4.2 Mechanistische Untersuchungen	22
1.5 Aufgabenstellung	24
1.6 Allgemeine Anmerkungen zum Experimentellen Teil	24
1.6.1 Allgemeine Arbeitstechnik	24
1.6.2 NMR-Spektroskopie	25
1.6.3 Röntgen-Strukturanalyse	26
1.6.4 Elementaranalysen	26
1.6.5 GPC-Analysen	26
1.7 Literatur	27

2. Kapitel

Bimetallische Magnesium-, Calcium- und Zink-Komplexe mit verbrückten β -Diketiminat-Liganden: Untersuchungen zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂

2.1 β -Diketimate	32
-------------------------------	----

2.2 Ligand-Synthese	33
2.3 Bimetallische Calcium-Komplexe.....	36
2.4 Bimetallische Magnesium-Komplexe	43
2.5 Bimetallische Zink-Komplexe	49
2.6 CHO/CO ₂ -Copolymerisation mit bimetalischen Calcium- und Magnesium-Komplexen.....	55
2.7 CHO/CO ₂ -Copolymerisation mit bimetalischen Zink-Komplexen	58
2.7.1 CHO/CO ₂ -Copolymerisation unter Standardbedingungen	58
2.7.2 Temperatur- und druckabhängige CHO/CO ₂ -Copolymerisation	62
2.7.3 CHO/CO ₂ -Copolymerisation mit kleinen [Zn]:[CHO]-Verhältnissen	63
2.7.4 CHO/CO ₂ -Copolymerisation unter Verdünnung	64
2.8 Zusammenfassung	66
2.9 Experimenteller Teil	67
2.9.1 Allgemeine Prozedur zur Copolymerisation	67
2.9.2 Ligand-Synthese	67
2.9.3 Synthese der Calcium-Komplexe.....	70
2.9.4 Synthese der Magnesium-Komplexe	73
2.9.5 Synthese der Zink-Komplexe	76
2.10 Literatur.....	82

3. Kapitel

[Xanthdim]²⁻: Ein dianionischer Bis(β -Diiminat)-Ligand mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen in Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexen

3.1 [Xanthdim]H ₂	84
3.2 Umsetzungen von [Xanthdim]H ₂ mit M[N(SiMe ₃) ₂] ₂ ·(THF) ₂ (M = Mg, Ca).....	86
3.3 Umsetzungen von [Xanthdim]H ₂ mit Benzylcäsium	91
3.4 Zusammenfassung	92
3.5 Experimenteller Teil	93
3.6 Literatur.....	95

4. Kapitel

BODDI-H₂: Ein dianionischer β -Oxo- δ -Diimin-Ligand mit monoprotischem Charakter

4.1 β -Oxo- δ -Diimin-Liganden	96
4.2 Umsetzungen mit Magnesium- und Calcium-Organen	98
4.3 Umsetzungen mit (DMAT) ₂ Sr und Ba[N(SiMe ₃) ₂] ₂ ·(THF) ₂	104
4.4 Darstellung bimetallischer BODDI-Zink-Komplexe	106
4.5 Eigenschaften in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO ₂	108
4.6 Eigenschaften in der Lactid-Ringöffnungspolymerisation	109
4.7 Zusammenfassung	111
4.8 Experimenteller Teil	112
4.9 Literatur	116

5. Kapitel

Homopolymerisation von Cyclohexenoxid

5.1 Voruntersuchungen zur Homopolymerisation von CHO	118
5.2 Homopolymerisation von CHO	119
5.2.1 Homopolymerisation von CHO mit Ca-Komplexen	119
5.2.2 Homopolymerisation mit bimetalischen Magnesium-Komplexen	120
5.2.2.1 Temperatur- und lösungsmittelabhängige Homopolymerisation	121
5.2.2.2 Homopolymerisation mit monometallischen Magnesium-Komplexen	122
5.2.3 Homopolymerisation mit mono- und bimetalischen Zink-Komplexen	123
5.3 Zusammenfassung der CHO-Homopolymerisation mit mono- und bimetalischen Komplexen	124
5.4 Kationische Homopolymerisation von CHO	124
5.4.1 Monokationische Homopolymerisation	125
5.4.2 Dikationische Homopolymerisation	129
5.5 Zusammenfassung der CHO-Homopolymerisation mit mono- und dikationischen Komplexen	130
5.6 Experimenteller Teil	130
5.7 Literatur	132

6. Kapitel

Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe: Untersuchungen zur Homopolymerisation von CHO und Reaktivität gegenüber Kalium und Cäsium

6.1 Bora-Amidinat-Liganden	133
6.2 Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe	135
6.3 Erste Untersuchungen zur Homopolymerisation von CHO	138
6.4 Umsetzungen der Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe mit K und Cs	140
6.4.1 Metall(I)-Metall(I)-Verbindungen	140
6.4.2 Umsetzungen von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ mit K und Cs	142
6.4.3 Umsetzungen von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ mit K und Cs	144
6.5 Umsetzungen von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ mit Cs	146
6.6 Zusammenfassung	152
6.7 Experimenteller Teil	153
6.8 Literatur	155

7. Kapitel

Zusammenfassung	157-161
------------------------------	----------------

Abkürzungsverzeichnis	162-163
------------------------------------	----------------

Kristallstrukturdaten	164-190
------------------------------------	----------------

Publikationsliste	191-192
--------------------------------	----------------

Konferenzbeiträge	193-194
--------------------------------	----------------

Danksagung	195-196
-------------------------	----------------

Lebenslauf	197
-------------------------	------------

1. Kapitel

Ringöffnungspolymerisation zyklischer, polarer Monomere

1.1 Biologisch erneuerbare Polymere

Die Erzeugung synthetischer Polymere erfolgt zum überwiegenden Teil aus fossilen Brennstoffen und trägt mit ungefähr 7 % zu ihrem weltweiten Verbrauch bei.^{1,2} Da die Erdölvorräte beim momentanen Verbrauch voraussichtlich innerhalb dieses Jahrhunderts erschöpft sein werden,³ wird verstärkt an der Entwicklung von neuen chemischen Verfahren zur Darstellung synthetischer Materialien, ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen, gearbeitet.⁴ Des Weiteren besteht großes Interesse an biologisch abbaubaren Polymeren für Anwendungen in Pharmazie, Landwirtschaft oder als Spezialchemikalien.⁵ Diese Perspektive verlangt eine neue Generation von Polymeren. Insbesondere sauerstoffhaltigen Polykohlenwasserstoffen wie Polyester, Polyether oder Polycarbonate werden dabei eine bedeutsame Rolle zugesprochen. So werden Polylactide aus erneuerbaren Ressourcen dargestellt und sind zudem biologisch abbaubar. Die Klasse der Polycarbonate wiederum setzt sich aus dem natürlich vorkommenden C_1 -Rohstoff CO_2 zusammen.

1.2 Polycarbonate

Einen besonders attraktiven Ansatz auf dem Gebiet der biologisch erneuerbaren Polymere liefern Polycarbonate, die aus Epoxiden und dem allgegenwärtigen CO_2 zugänglich sind. Ihre Synthese und Eigenschaften beschäftigen weltweit zahlreiche Arbeitsgruppen.⁶ CO_2 ist ein nicht toxischer, nicht brennbarer und natürlich vorkommender C_1 -Rohstoff.⁷ Allerdings ist die Verwendung von CO_2 als Reagenz wegen seiner thermodynamischen Stabilität⁸ bisher stark eingeschränkt und erklärt

den Umstand, dass es vielfach als Reaktionsmedium Verwendung findet.⁹ Aus diesem Grund steht eine Aktivierung von CO₂ durch Kupplung mit hochreaktiven Reagenzien, wie z. B. Heterocyclen oder Epoxiden, zur Erzeugung von Polycarbonaten, im Fokus der Forschung.^{6a,b, 10}

Aliphatische Polycarbonate stellen potenzielle Alternativen als Verpackungsmaterialien, Thermoplaste, Kunstharze und in der Pyrotechnik dar.¹¹ Als ein Vertreter der aliphatischen Polycarbonate findet insbesondere Polypropylencarbonat (PPC, Abb. 1.1) angesichts seiner Zersetzungstemperatur (< 250 °C; Zerfall zu zyklischem Propylencarbonat (PC)) Anwendung als Bindemittel für Keramiken, Klebstoffe und Treibmittel.¹² Der Einsatz von PPC als Massengut wird jedoch durch die niedrige Glasübergangstemperatur (T_g: 35-40 °C) verhindert.¹³ Neben den mäßigen thermodynamischen Stabilitäten und niedrigen Deformationstemperaturen aliphatischer Polycarbonate verhindert vor allem aber auch ihr hoher Preis (ca. 50 US-\$ pro kg)¹⁴ einen breiten Einsatz. Als Kostentreiber in dem Herstellungsprozess ist zu einem nicht unerheblichen Teil der verwendete heterogene Katalysator, der sich aus einem mäßig aktiven Zink/Dicarbonsäure-Gemisch zusammensetzt, anzusehen.

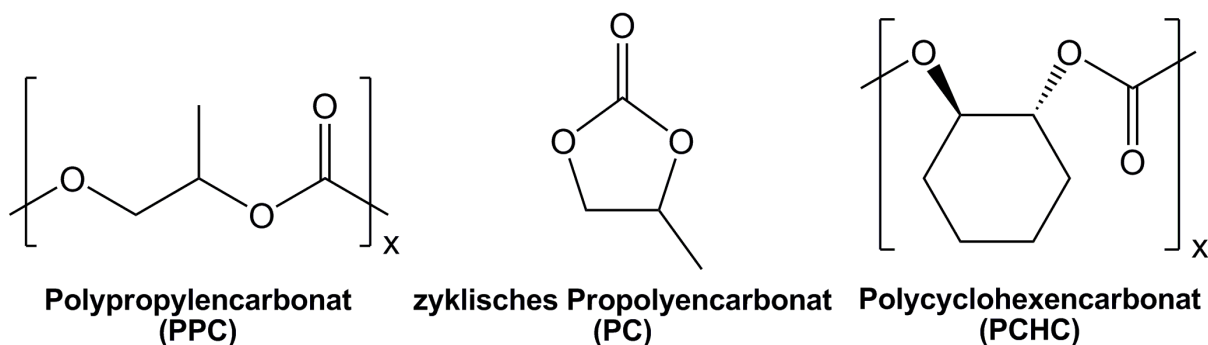


Abb. 1.1: PPC, PC und PCHC.

Alizyklische Polycarbonate haben hingegen für gewöhnlich höhere Glasübergangstemperaturen (T_g: ~115 °C) und ähneln diesbezüglich den Polystyrolen.¹⁵ Insbesondere der prominenteste Vertreter dieser Polymerklasse Polycyclohexencarbonat (PCHC, Abb. 1.1) besitzt neben einer weit höheren Glasübergangstemperatur eine ebenfalls höhere Zersetzungstemperatur (~300 °C) und ermöglicht somit eine Schmelzverarbeitung.¹⁶

1.2.1 Grundlagen der alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂

Abb. 1.2 illustriert die mechanistischen Grundlagen der alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂. Hierbei repräsentiert L_n einen an das katalytisch aktive Metallzentrum M dauerhaft koordinierenden Liganden und P die wachsende Polymerkette, die zu Beginn der Polymerisation allgemein aus L_nMR (R = initiierende Gruppe) gebildet wurde. Die alternierende Copolymerisation ist ein zweistufiger Prozess. Ausgehend von einer Metallalkoxid-Spezies (das Alkoxid repräsentiert hier beispielhaft die aktive Gruppe), insertiert CO₂ unter Bildung eines Metallcarbonats. Unter Einschub eines Epoxids wird der katalytische Zyklus geschlossen und eine um eine Carbonat-Einheit verlängerte Metallalkoxid-Spezies gebildet. Dieser Polymerisationszyklus kann solange durchlaufen werden, bis die Polymerisation abgebrochen wird oder das Monomer verbraucht ist. Des Öfteren wird die Polymerisation von der Bildung von zyklischen Carbonaten, die als Additive und Entschäumer für Frostschutzmittel industrielle Anwendung finden, begleitet.¹⁴

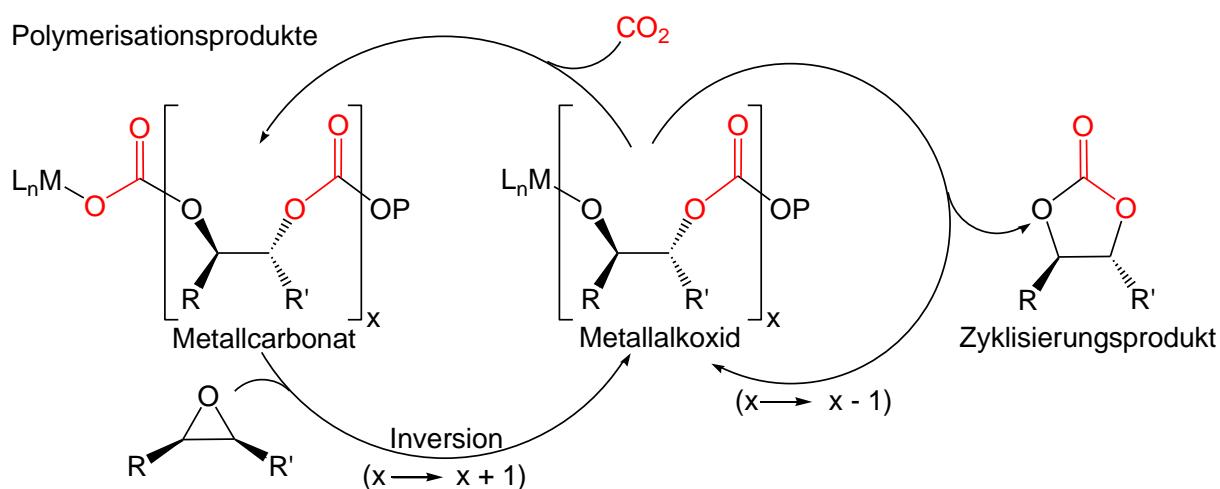


Abb. 1.2: Grundlagen der Epoxid-CO₂-Copolymerisation (L_n: Ligand, M: Metall, P: Polymerkette).¹⁴

Für die alternierende Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ gelten zudem die in Abb. 1.3 gezeigten allgemeinen Prinzipien.

- 1) Regiochemie: Die Epoxidringöffnung kann bei substituierten, aliphatischen Epoxiden wie Propylenoxid an zwei Stellen erfolgen. In den meisten Fällen ist die Ringöffnung an der weniger gehinderten Stelle bevorzugt. Das so erhaltene Polymer wird als regioreguläres Polymer bezeichnet.

- 2) Stereochemie: Bei alizyklischen Epoxiden wie Cyclohexenoxid spielt die Stereochemie eine wichtige Rolle. Durch Polymerdegradation konnte gezeigt werden, dass die Spaltung der C-O-Bindung am Kohlenstoffatom gewöhnlich unter Inversion der Konfiguration nach einem S_N2 -Mechanismus verläuft. Dabei entsteht das *trans*-konfigurierte Produkt.¹⁷

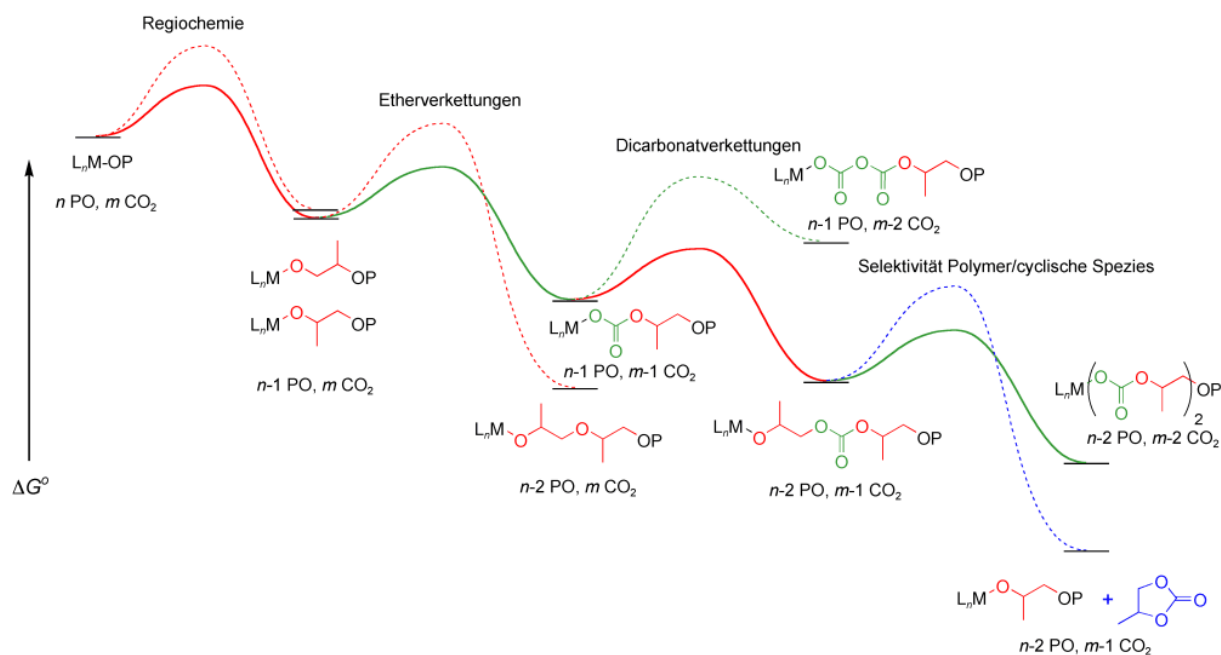


Abb. 1.3: Qualitatives, idealisiertes Freie-Enthalpie-Profil der alternierenden Copolymerisation von PO mit CO_2 einschließlich möglicher Nebenreaktionen.¹⁴

- 3) Selektivität: Neben dem gewünschten Polymer wird häufig auch das entsprechende zyklische Nebenprodukt gebildet. Dieses ist im Falle der PO/ CO_2 -Copolymerisation sogar das thermodynamisch kontrollierte Produkt. Aus diesem Grund lässt sich das Verhältnis der beiden Produkte nicht selten über die Temperatur steuern. Die Bildung der Zyklisierungsprodukte wird allgemein durch Depolymerisation oder Backbiting einer Metallalkoxid-Gruppe in eine benachbarte Carbonatbindung begründet.^{17a,18b}
- 4) Ether- und Dicarbonatvernetzungen: Während die enthalpisch ungünstige, aufeinanderfolgende Insertion von zwei CO_2 -Molekülen, die zu Dicarbonatvernetzungen führen, nicht beobachtet wurde, variiert der Gehalt der Ethervernetzungen im erhaltenen Polymer häufig und kann durch geeignete Wahl von Temperatur, Druck, Epoxidkonzentration und Katalysator kontrolliert werden.

1.2.2 Erste Entwicklungen in der alternierenden Copolymerisation

Der Grundstein der heutigen Forschung zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 wurde in den späten 60er Jahren durch Inoue und Mitarbeiter gelegt (Abb. 1.4). Im Jahre 1969 machten diese die Entdeckung, dass eine heterogene Mischung von ZnEt_2 und Wasser im Verhältnis 1:1 die alternierende Copolymerisation von Propylenoxid (PO) und CO_2 katalysiert.



Abb. 1.4: Alternierende Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 .

Dieses System erwies sich bei 80 °C und 20-50 bar CO_2 mit einer Aktivität von 0.12 h^{-1} als äußerst gering aktiv.¹⁹ Darüber hinaus zeigte das erhaltene Polypropylencarbonat hohe Polydispersitäten und einen irregulären Aufbau. Die Struktur der aktiven Spezies blieb völlig ungeklärt. Es ist jedoch anzunehmen, dass es sich um eine multimetallische Spezies handelt. Nichtsdestotrotz war es die erste Veröffentlichung, worin das große Potenzial von CO_2 als Comonomer erkannt wurde. Eine weitere Entwicklung erfolgte durch Verwendung von zweiwertigen Protonenquellen wie Resorcinol,²⁰ Dicarbonsäuren²¹ und primären Aminen.²² Diese erzielten unter annähernd identischen Bedingungen Aktivitäten von 0.17, 0.43 bzw. 0.06 h^{-1} . Arbeiten von Kuran *et al.* dokumentierten, dass dreiwertige Phenole wie Pyrogallol und 4-Brompyrogallol bei 35 °C und 60 bar CO_2 Polypropylencarbonat mit TOF's von bis zu 0.3 h^{-1} lieferten.¹⁸ Während monoprotische Quellen wie Alkohole und sekundäre Amine lediglich Propylencarbonat erzeugten, lieferten katalytische Mengen zwei- oder dreiwertiger Protonenquellen PPC. Als ein weiterer wichtiger Schritt können die Arbeiten von Soga *et al.* angesehen werden.²³ Hierbei dienten luftstabile Zink-Dicarbonsäure-Derivate als Katalysatoren zur Copolymerisation von PO mit CO_2 . Obgleich nur ein geringer Teil des heterogenen Katalysators aktiv war (< 5 %), findet dieses System auf Grund der billigen Ausgangssubstanzen industrielle Anwendung.²⁴

Im Jahre 1978 entwickelten Inoue *et al.* die ersten Single-Site-Katalysatoren zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂. Diese basierten auf Tetraphenylporphyrin(tpp)-Aluminium- bzw. Mangan-Komplexen (Abb. 1.5) und stellen die ersten Zink-freien Katalysatoren dar.²⁵ Das CO₂/PO-Copolymer wurde durch Zusatz von Ammonium- oder Phosphoniumsalzen synthetisiert. Ähnlich wie in den zuvor entwickelten heterogenen Zink-Katalysatoren, wurden hohe Drücke von 48 bar bei 20 °C benötigt. Die katalytische Aktivität der Tetraphenylporphyrin-Aluminium-Komplexe war mit einer TOF von 0.18 h⁻¹ jedoch ebenfalls äußerst niedrig. Dennoch wurden Polymere mit schmalen Molmassenverteilungen (PDI von 1.09) erhalten. Der Prozentsatz der Carbonatverbrückungen ließ sich in Abhängigkeit des Cokatalysators auf > 99 % steigern. Der Aluminiummethoxid-Komplex zeigte sich weiterhin aktiv in der CHO/CO₂-Copolymerisation. Polycyclohexencarbonat entstand mit einem Anteil an Carbonatverkettungen von > 99 %, einem M_n -Wert von 6200 g·mol⁻¹ und einem PDI von 1.06 (TOF = 0.30 h⁻¹). Die Bildung von Cyclohexencarbonat (CHC) wurde nicht beobachtet. Der Manganacetat-Komplex war unter vergleichbaren Bedingungen von 80 °C und 50 bar CO₂ wesentlich aktiver in der CHO/CO₂-Copolymerisation (TOF = 16.3 h⁻¹, 99 % Carbonatverkettungen, M_n = 6700 g·mol⁻¹, PDI = 1.3). Sowohl der Chlorid- als auch der Methoxy-Komplex erwiesen sich zudem als lebende Initiatoren in der Homopolymerisation von PO und Lactonen.

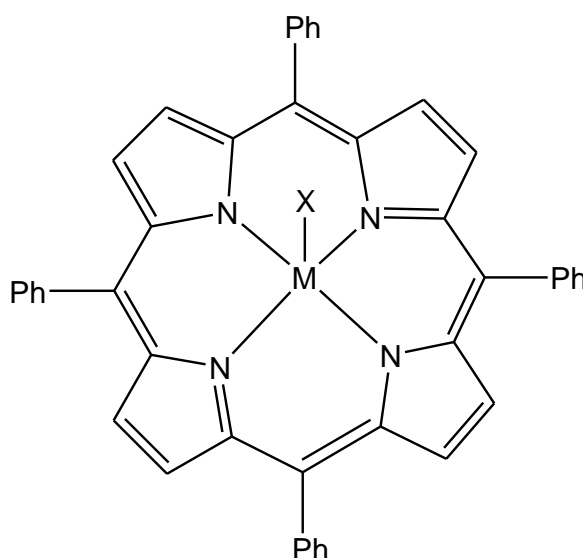


Abb. 1.5: Tetraphenylporphyrin-Al- und Mn-Komplexe (M = Al und X = Cl, OR, Me; M = Mn und X = OAc).

Holmes und Mitarbeiter entdeckten, dass [(tfpp)CrX] (alle Phenylgruppen sind hierbei perfluoriert) in Gemischen mit einem Lewis-basischen Amin-Cokatalysator in der Copolymerisation von CHO mit CO₂ bei 225 bar CO₂ (sc CO₂) und 110 °C Aktivitäten von bis zu 173 h⁻¹ ermöglichte.²⁶

Darensbourg *et al.* erhielten mit dem Salen-basierten [(salen)CrCl]-Komplex (Abb. 1.6) in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ bei 80 °C und 60 bar CO₂ PCHC mit nahezu 100 % Carbonatverkettungen (TOF = 10.4 h⁻¹, M_n = 8900 g·mol⁻¹, PDI = 1.2).²⁷ Darensbourg formulierte einen Mechanismus, demzufolge die Polymerisation durch einen bimetallischen Prozess initiiert wird und die Propagation über eine Epoxidverkettung an einem Monometallkomplex verläuft. Auch in diesem Fall wird die Initiierung durch Zugabe von Lewis-basischen Amin-Cokatalysatoren beschleunigt.

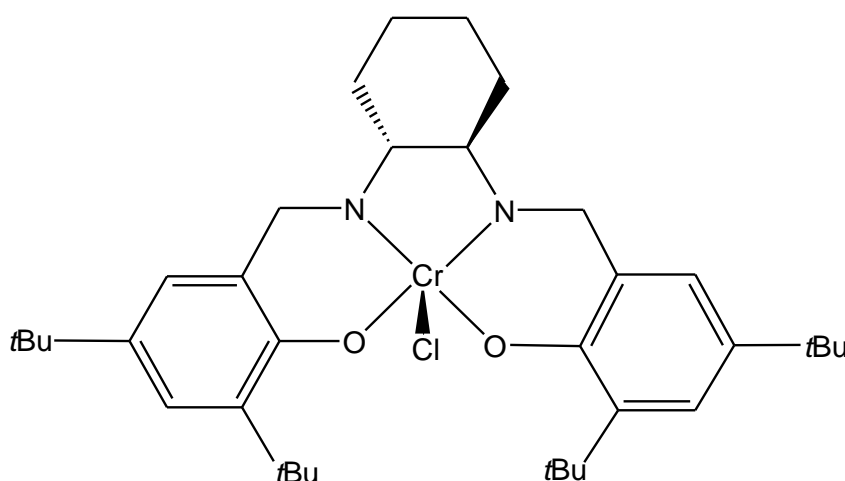


Abb. 1.6: Salen-Chrom-Komplex.

Weitere Untersuchungen zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ beschrieben die Verwendung von Co- und Y-Komplexen,²⁸ die jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung der Katalysatoreigenschaften führten. So wurden in den meisten Fällen hohe CO₂-Drücke benötigt und die Katalysatoren zeigten überwiegend mäßige Aktivitäten. Des Weiteren wurde die Copolymerisation häufig von Nebenreaktionen in Form von Zyklisierungsprodukten begleitet.²⁹

Aus diesen Gründen lässt sich vermutlich der Umstand erklären, dass die ersten Entwicklungen zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ durch Inoue *et al.* erneut aufgegriffen wurden. So wurden 1995 die ersten wohldefinierten Zink-Katalysatoren von Darensbourg und Holtcamp beschrieben (Abb. 1.7).³⁰ Die

Di(phenoxid)-Zink-Komplexe waren leicht durch Umsetzung von 2,6-disubstituierten bzw. 2,4,6-trisubstituierten Phenolen mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zugänglich. Diese erwiesen sich bei 80 °C und 55 bar CO_2 mit TOF's von $\sim 10 \text{ h}^{-1}$ erneut als mäßig aktiv (91 % Carbonatverkettungen, $M_n = 38000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Hohe Polydispersionsindizes von bis zu 4.5 wurden auf eine erhöhte Aggregation des Katalysators während der Copolymerisation zurückgeführt. Weiterhin zeigten diese Systeme eine Aktivität in der Homopolymerisation von CHO, sowie der Terpolymerisation von CHO, PO und CO_2 . Komplex d (Abb. 1.7) zeigte die höchste Aktivität und verdeutlichte, dass sperrige Substituenten in *ortho*-Position nicht essenziell sind.

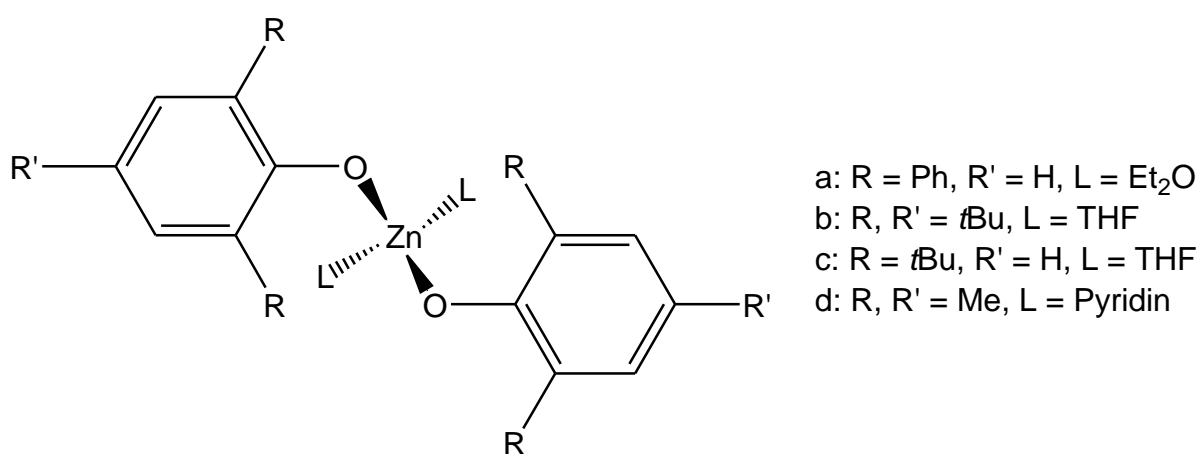


Abb. 1.7: Di(phenoxid)-Zink-Komplexe.

Zudem belegten weitere Untersuchungen, dass elektronenziehende *ortho*-Substituenten mit ansteigender Elektronegativität die Aktivität deutlich erhöhten.³¹ Hierbei wurden vierfach koordinierte dimere Zinkphenoxide mit koordinierenden THF-Liganden der allgemeinen Form $[(\text{RO})(\mu\text{-RO})\text{Zn} \cdot \text{THF}]_2$ erhalten. In ihren Untersuchungen nahmen Darensbourg *et al.* an, dass zwei Koordinationsstellen für die Polyether-Bildung erforderlich sind, während lediglich eine zur Bildung von Copolymeren notwendig ist.^{31,32}

Mit den ersten von Darensbourg *et al.* beschriebenen diskreten Zink-Katalysatoren zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO_2 war zwar ein wichtiger Fortschritt in die Entwicklung neuer Katalysatoren gelungen, dennoch blieb eine Aussage über die aktive Spezies weitestgehend ungeklärt. Darüber hinaus waren bei geringen Aktivitäten die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere überaus hoch. Es wurden hohe Polydispersitäten von bis zu 18 beobachtet.

Weitere Untersuchungen mit diskreten Zinkbenzoaten **1** und Di(salicylaldiminat)-Zink-Komplexen **2** (Abb. 1.8) belegten ebenfalls mäßige Aktivitäten bei teilweise sehr hohen Polydispersitäten.

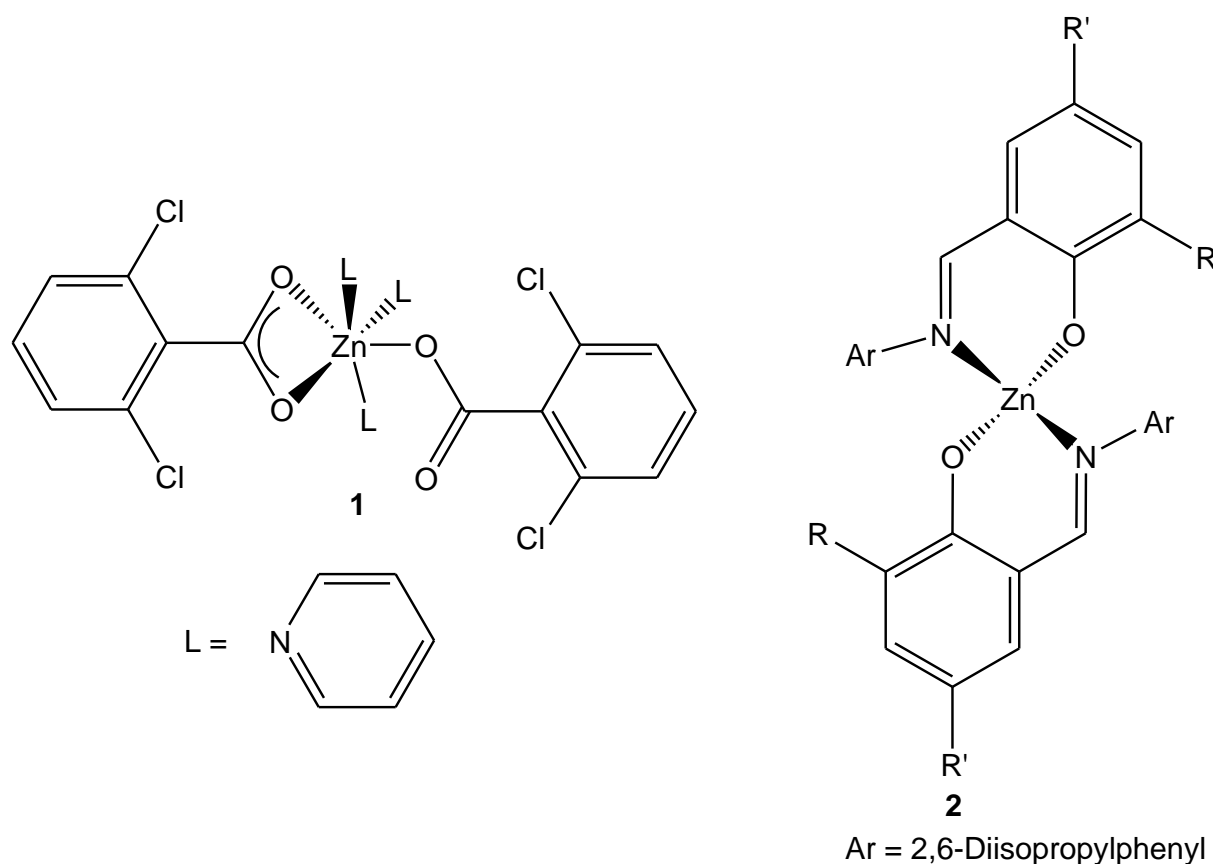


Abb. 1.8: Zinkbenzoat- und Di(salicylaldiminat)-Zink-Komplexe.

Ebenso erbrachten weitere Studien mit (Dialkylamino)ethyltetramethylcyclopentadienyl(dec)-³³ und von Chinoxalin abgeleiteten Zinkalkoxid-Komplexen³⁴ keine Verbesserung der Katalysatoreigenschaften. Bei mäßiger Aktivität wurden Polycyclohexencarbonate mit hohen Polydispersitäten erhalten.

1.2.3 β -Diketiminat-Zink-Komplexe

Ein Meilenstein gelang Coates und Mitarbeitern im Jahre 1998, die zahlreiche β -Diketiminat-Zink-Single-Site-Katalysatoren (Abb. 1.9) entwickelten.³⁵ Diese Arbeiten zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ sind als absoluter Durchbruch anzusehen. Aufbauend auf diesen Entwicklungen erlangte die Forschung eine erneute Renaissance.³⁶ Die Komplexe unterscheiden sich durch ein differierendes Substitutionsmuster (im Wesentlichen der Substituenten (R, R') in *ortho*-Position der N-Arylgruppen), elektronische Effekte (R''-Gruppe im Backbone

des β -Diketiminat-Gerüsts) und der initiierenden Gruppe X. Als aktive, initiierende Gruppen wurden diverse Alkoxide, Acetat und Bis(trimethylsilyl)amid verwendet. Ebenso wurden Zinkethyl-Komplexe synthetisiert, die im Festkörper monomer vorliegen. Diese erwiesen sich jedoch als inaktiv in der Copolymerisation.³⁷ Die Zinkacetat-Komplexe wurden entweder durch Umsetzung der jeweiligen β -Diketiminat-Lithium-Verbindungen, die durch einfache Deprotonierung mit *n*-BuLi zugänglich sind, mit Zinkacetat oder durch Umsetzung der entsprechenden β -Diketiminat-Zinkethyl-Komplexe mit Essigsäure synthetisiert. Diese kristallisieren als Dimere mit verbrückenden μ, η^2 -Acetat-Gruppen. Deprotonierung der β -Diketiminat-Liganden mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ führte zu Zink-Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexen, die im Festkörper monomer mit dreifach koordiniertem Zink vorliegen. Alkoholyse der β -Diketiminat-Zink-Bis(trimethylsilyl)amid- oder Ethyl-Komplexe ergab dimere Zinkalkoxid-Komplexe. Während die Acetat- und Alkoxid-Komplexe im Festkörper als Dimere vorliegen, zeigte sich laut ^1H NMR-Spektroskopie in Lösung eine Abhängigkeit der Aggregation von sterischen Einflüssen des Liganden.^{35a,37}

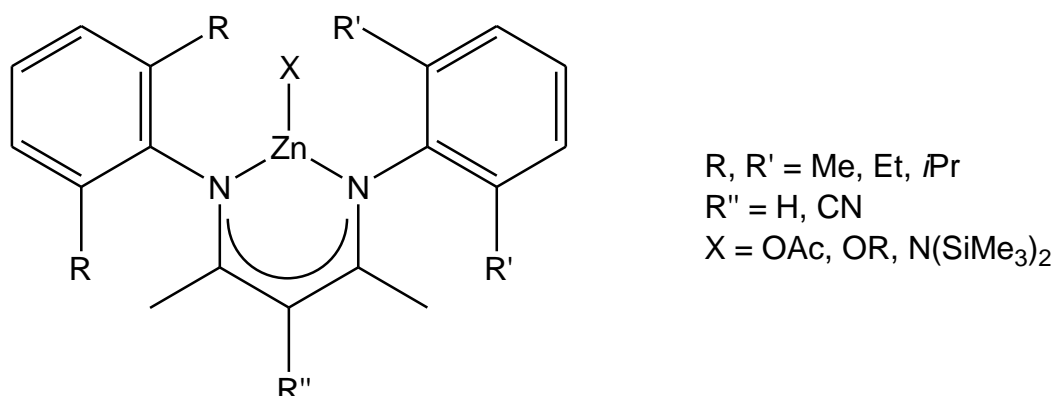


Abb. 1.9: β -Diketiminat-Zink-Komplexe zur Epoxid- CO_2 -Copolymerisation.

Das Copolymerisationsverhalten der verschiedenen β -Diketiminat-Zink-Komplexe wurde bei niedrigen CO_2 -Drücken von 7 bar und milden Temperaturen von 50 °C studiert. Die meisten dargestellten Komplexe waren zum einen in der Copolymerisation von CHO mit CO_2 , zum anderen in der lebenden Polymerisation von Lactid,³⁸ ϵ -Caprolacton und β -Butyrolacton³⁹ aktiv. Dabei zeigte sich, dass die Aktivität der Zink-Katalysatoren in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2 vor allem durch sterische und elektronische Eigenschaften des Liganden erheblich beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Modifizierung der aktiven Gruppe eher einen geringen Unterschied auf die Katalysatoraktivität.

Der große Einfluss der *ortho*-Substituenten des N-Arylrestes spiegelte sich vor allem bei den symmetrisch substituierten β -Diketiminat-Zinkacetat-Komplexen in der Inaktivität der Zink-Komplexe mit kleinen Methyl-Gruppen wider, wohingegen Katalysatoren mit *iso*-Propyl- bzw. Ethyl-Gruppen in *ortho*-Position TOF's von bis zu 247 h^{-1} erzielten.^{38b} Des Weiteren zeigte der unsymmetrische Zink-Komplex ($R = \text{Et}$, $R' = i\text{Pr}$, $R'' = \text{H}$) mit einer TOF(0.5 h^{-1}) von 729 h^{-1} die höchste Aktivität aller β -Diketiminat-Zink-Komplexe, für die $R'' = \text{H}$ gilt. Dabei lag eine schmale Molmassenverteilung von 1.15 ($M_n = 23300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) vor, und die Copolymere enthielten 99 % Carbonatverkettungen.

Ein weiterer Single-Site-Katalysator mit einer elektronenziehenden Cyano-Gruppe im Backbone des β -Diketiminat-Liganden ($R, R' = \text{Et}$, $R'' = \text{CN}$) führte zu einer TOF von 917 h^{-1} ($\text{PDI} = 1.15$, $M_n = 17900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Jedoch war der Prozentanteil an Carbonatverkettungen mit 90 % relativ gering.¹⁴ Eine unsymmetrische Ligandenumgebung und eine elektronenziehende Cyano-Gruppe im Backbone des Liganden erzielte die höchsten Aktivitäten. Folglich wurden Zink-Komplexe synthetisiert, die beide Effekte miteinander kombinierten. Auf diesem Wege wurden die bis heute aktivsten Katalysatoren hervorgebracht. Zum Beispiel katalysierte der Zinkmethoxid-Komplex ($R = \text{Me}$, $R' = i\text{Pr}$, $R'' = \text{CN}$) die Copolymerisation von 1000 Äquivalenten CHO bei 50°C und 7 bar CO_2 bereits in zehn Minuten mit einer außerordentlich hohen TOF von 2290 h^{-1} . Das erhaltene Polymer zeigte dabei eine schmale Molmassenverteilung ($\text{PDI} = 1.09$), jedoch auch einen mäßigen Anteil an Carbonatverkettungen (90 %).⁴⁰

In mechanistischen Untersuchungen zur alternierenden Copolymerisation von CHO und CO_2 konnte gezeigt werden, dass Zinkalkoxide, sowie -Bis(trimethylsilyl)amide im Initiierungsschritt inert gegenüber CHO sind, jedoch bei höheren CO_2 -Drücken (~ 7 bar) bei 50°C in Toluol CO_2 insertieren.¹ Für sich betrachtet modellieren die Einschubreaktionen den Initiierungsschritt der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2 und können als repräsentative Mimetika für die wachsende Polycarbonatkette angesehen werden. Es können ein oder zwei Äquivalente CO_2 mit einem dimeren Alkoxid-Komplex reagieren. Die Reaktion der Bis(trimethylsilyl)amide mit CO_2 führt zur Bildung einer Zinktrimethylsilyloxid-Spezies (LZnOSiMe_3 , Abb. 1.10).

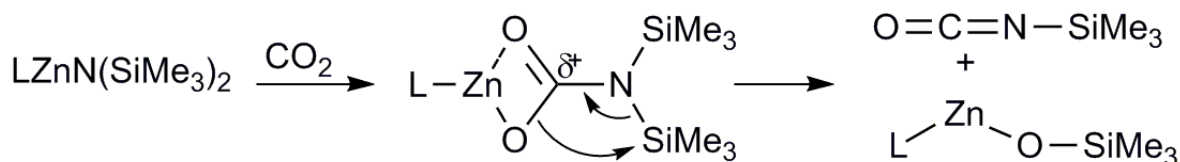


Abb. 1.10: Reaktion von CO_2 mit einem Zink-Bis(trimethylsilyl)amid-Komplex.

Hierbei wird angenommen, dass das nach CO_2 -Insertion gebildete Carbamat auf Grund der ausgeprägten Oxophilie des Siliciums in einem 1,3-Shift der Trimethylsilyl-Gruppe Trimethylsilylisocyanat (OCNSiMe_3) eliminiert und zum entsprechenden Silyloxid umlagert.⁴¹ Dieses liegt im Festkörper als Dimer mit verbrückenden Trimethylsilyloxo-Einheiten vor und ist inert gegenüber einem weiteren CO_2 -Einschub, reagiert aber bereitwillig mit CHO .

Die dimeren Zinkacetat-Komplexe hingegen insertieren ein Äquivalent CHO . Die Reaktion von CHO mit dem β -Diketiminat-Zinkacetat-Komplex **3** führte im Verlauf einiger Tage zur Bildung des dimeren Komplexes $\text{LZn}(\mu, \eta^2\text{-OAc})(\mu, \eta^1\text{-OCyOAc})\text{ZnL}$ (**4**) (Abb. 1.11).

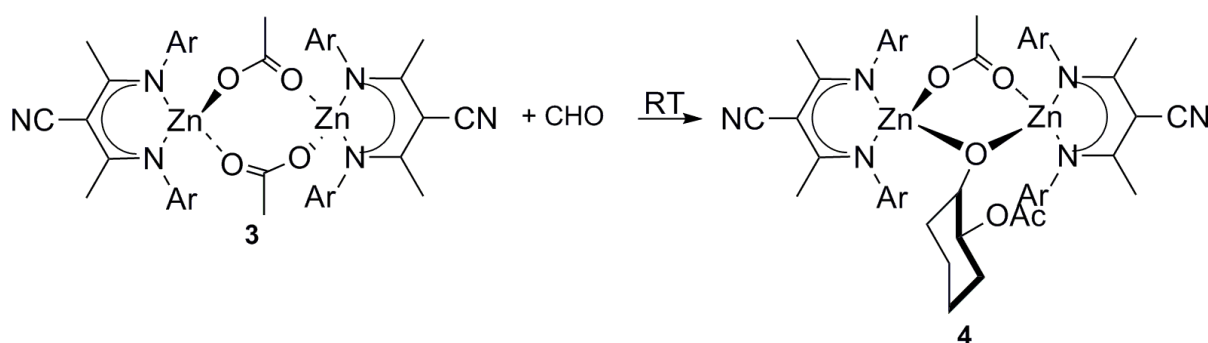


Abb. 1.11: Bildung des dimeren Komplexes $\text{LZn}(\mu, \eta^2\text{-OAc})(\mu, \eta^1\text{-OCyOAc})\text{ZnL}$ (**4**).

Dabei wurde unter den gewählten Bedingungen (RT, Toluol/THF-Gemisch) eine Reversibilität des CHO -Einschubs beobachtet. Innerhalb von sieben Tagen konnte keine weitere Reaktion mit CHO nachgewiesen werden, wohingegen die Umsetzung mit CO_2 unter Rückbildung eines Dicarbonats sehr schnell verläuft. Aus diesem Grund wird angenommen, dass die CHO -Insertion in die Zink-Carbonat-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Copolymerisation ist. Theoretische Studien zur alternierenden Copolymerisation von CHO und CO_2 mit dem β -Diketiminat-Zinkmethoxid-Komplex LZnOMe ($\text{R} = \text{R}' = i\text{Pr}$, $\text{R}'' = \text{H}$) unterstützen diesen Befund.⁴²

Es konnte gezeigt werden, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit unter Standardpolymerisationsbedingungen unabhängig vom CO_2 -Druck ist und eine Kinetik 1. Ordnung für CHO und für [Zn] von 1.0-1.8 zeigt.¹ In Anbetracht der hohen Ringspannung von Cyclohexenoxid und der thermodynamischen Stabilität von CO_2 ist eine derartige Kinetik zur alternierenden Copolymerisation von CHO und CO_2 mit β -Diketiminat-Zink-Komplexen sehr überraschend.

1.2.4 Bimetallischer Mechanismus

In der Natur vorkommende und katalytische Prozesse, wie zum Beispiel die asymmetrische Aldolkondensation⁴³ und die Epoxid-Ringöffnungspolymerisation^{44,45,46} beruhen häufig auf einem bimetalischen Mechanismus. Ebenso wurden bi- oder multimetallische, aktive Spezies in der Epoxid- CO_2 -Copolymerisation vorgeschlagen.⁴⁷ Zweikernige Metalloenzyme wie Aminopeptidasen, Phosphatasen und Phosphotriesterasen besitzen ebenfalls zwei aktive Metall-Zentren, die das enzymatische Zentrum bilden.⁴⁸

Vandenberg untersuchte die Ringöffnungspolymerisation von mono- bzw. disubstituierten Epoxiden mit Zink-, Magnesium- und Aluminium-Katalysatoren und vermutete, dass diese nach einem bimetalischen Mechanismus verläuft.⁴⁹ Dieser wurde von Vandenberg als Flip-Flop Mechanismus bezeichnet (Abb. 1.12).

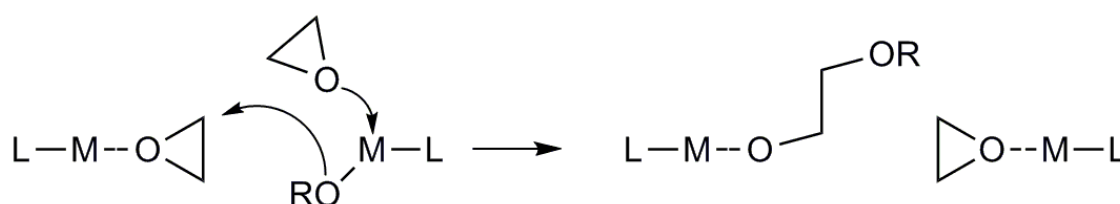


Abb. 1.12: Flip-Flop Mechanismus nach Vandenberg.

Hierbei koordiniert und aktiviert gleichzeitig eines der Lewis-aciden Metalle das Epoxid, während das zweite Metall das Nukleophil in einer konzertierten Reaktion liefert. Ferner wird angenommen, dass die Ringöffnung über einen Rückseitenangriff unter Inversion der Kohlenstoff-Konfiguration verläuft.⁵⁰

Durch die Arbeiten von Coates *et al.* kann im Falle der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ unter Verwendung von β -Diketiminat-Zink-Komplexen ebenfalls ein bimetallischer Mechanismus angenommen werden. Obgleich die Verwicklung von monometallischen Spezies, die wesentlich inaktiver sind, nicht auszuschließen ist,^{1,51} gibt es im Wesentlichen drei Gründe, die zur Annahme einer bimetallischen Spezies führen:

- Die monomeren β -Diketiminat-Zinkamid-Komplexe LZnN(SiMe₃)₂ und L'ZnN(SiMe₃)₂, die sich lediglich in ihrem Liganden unterscheiden, initiierten die Copolymerisation mit hohen Aktivitäten (TOF ~350 h⁻¹). Unter identischen Polymerisationsbedingungen und totalen Zink-Konzentrationen führten äquimolare Mischungen dieser beiden Verbindungen hingegen zu einer enormen Erhöhung der Aktivität (TOF = 658 h⁻¹).
- Das Monomer-Dimer-Verhältnis wird durch Konzentrationseffekte stark beeinflusst, so dass das Gleichgewicht bei stärkerer Verdünnung auf die Seite der monomeren Spezies verschoben und die katalytische Aktivität stark erniedrigt wird. Unter Standardcopolymerisationsbedingungen (50 °C, [Zn]_{tot} = 0.01 M) kann das Verhältnis vollständig auf eine Seite verschoben sein oder sich dazwischen einstellen. Im Allgemeinen begünstigt eine höhere Temperatur die Monomerbildung. Alle Zinkacetat-Komplexe belegten im Wesentlichen keine Beeinflussung des Monomer-Dimer-Verhältnisses durch koordinierende Solventien wie THF, so dass eine stabile η^2 -Verbrückung der Acetat-Gruppen angenommen werden kann. Zwei allgemeine Trends für das Monomer-Dimer-Verhältnis der Zinkacetate werden bei Erhöhung des sterischen Anspruchs der N-Phenyl-Substituenten beobachtet: A) Der Zink-Zink-Abstand steigt. B) Die Aggregation wechselt von fest gebundenem Dimer über fluktuierend, schwach gebundenes Dimer zu einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht.
- Wie bereits erwähnt, zeigten β -Diketiminat-Zink-Komplexe mit kleinen Methyl-Gruppen in *ortho*-Position des N-Phenylrings keine Aktivität. Es wird angenommen, dass diese sehr stabile Dimere ausbilden, die weder CO₂ noch CHO insertieren können. Ebenso können sterisch anspruchsvolle, monomere

β -Diketiminat-Zink-Komplexe (der sterische Anspruch der initiiierenden Gruppe wird hierbei erhöht) keinen bimetallichen Übergangszustand erreichen. Diese sind in Lösung nicht in der Lage dimere Komplexe auszubilden und zeigen aus diesem Grund eine verminderte Aktivität.^{36a,52} β -Diketiminat-Zink-Komplexe mit Ethyl- oder *iso*-Propyl-Gruppen in *ortho*-Position des N-Phenylrings hingegen sind effiziente Katalysatoren in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂. Diese bilden lediglich schwache Dimere aus und können ohne Weiteres CHO oder CO₂ insertieren. Abb. 1.13 fasst diese Befunde zusammen.

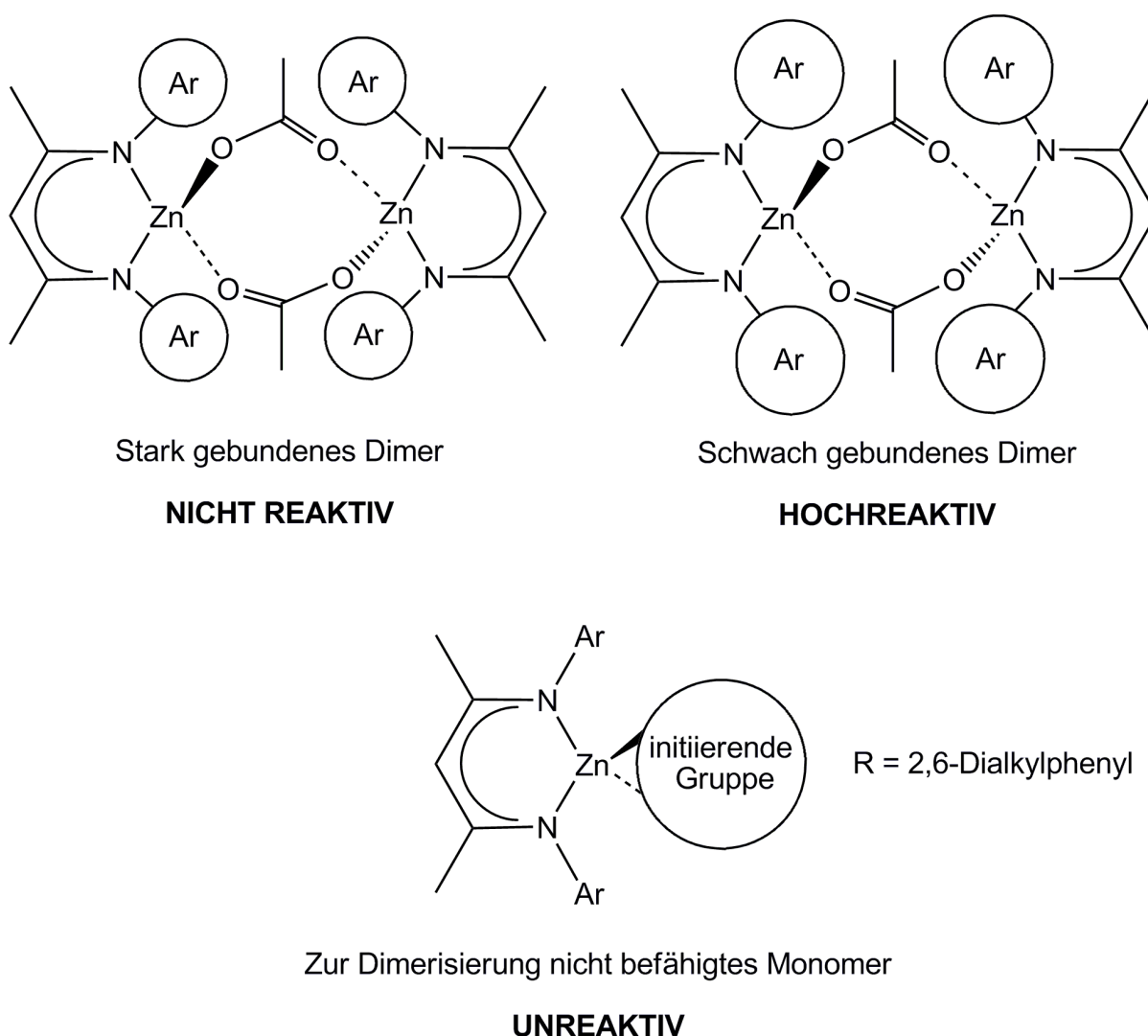


Abb. 1.13: Monomere und dimere β -Diketiminat.

Somit lässt sich der obige Satz über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch folgenden Zusatz ergänzen: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der alternierenden Copolymerisation von CHO und CO₂ wird durch einen **bimetallischen** Einschub des Epoxids gebildet (Abb. 1.14).

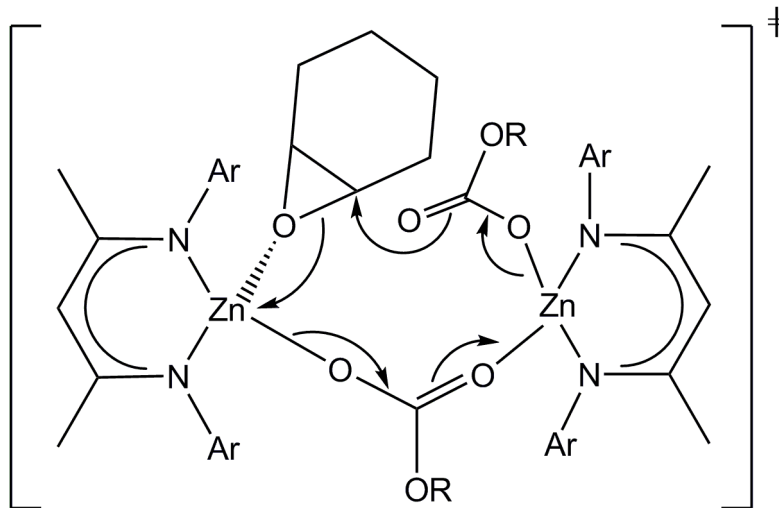


Abb. 1.14: Vermuteter Übergangszustand der Epoxid-Ringöffnung (R = Polymer).

1.3 Polyester

1.3.1 Eigenschaften und Synthese von Polylactiden

Poly lactide (PLA) zählen zur Klasse der aliphatischen Polyester und gelten angesichts ihrer biologischen Abbaubarkeit als zukunftssträchtige Biopolymere, die großes Interesse speziell in der Medizin oder als Verpackungsmaterialien erlangt haben.⁵³ Lactide werden aus zwei Äquivalenten Milchsäure synthetisiert und liegen in drei unterschiedlichen Diastereomeren vor (Abb. 1.15).

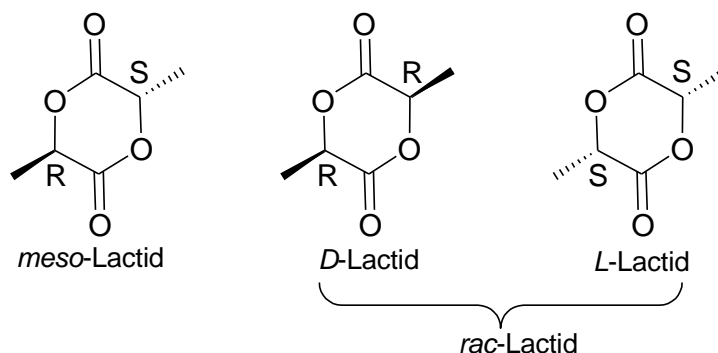
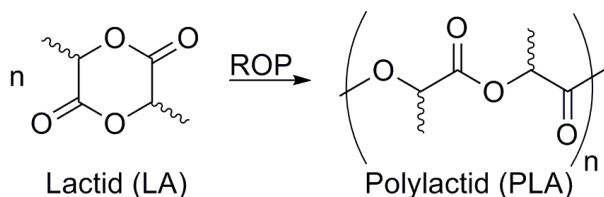


Abb. 1.15: Lactid-Stereoisomere.

Poly lactide zählen zu den nachhaltigen Materialien, da Milchsäure durch Fermentation nachwachsender Rohstoffe wie Zuckerrüben und Mais gewonnen werden kann. Diese werden entweder durch Polykondensation von Milchsäure oder durch Ringöffnungspolymerisation von Lactiden⁵⁴ erhalten. Die Polykondensation von Milchsäure ist eine Gleichgewichtsreaktion. Das frei gesetzte Wasser ist dabei schwer zu entfernen. Somit sind definierte Molekulargewichte der Polymere schwer einzustellen.⁵⁵ Die Ringöffnungspolymerisation von Lactiden hingegen ermöglicht eine bessere Reaktionskontrolle und ist die Methode der Wahl, um Polymere eingestellter Molekulargewichte zu erhalten.



Aus thermodynamischer Sicht gehören Lactide zu einigen der wenigen Beispiele polymerisierbarer, sechsgliedriger Ringe. Die Standardpolymerisationsenthalpie beträgt infolge der Ringspannung, die als Triebkraft der Reaktion gilt,⁵⁶ für Lactid ungefähr -23 kJ/mol .⁵⁷ Die erhöhte Ringspannung wird durch die planare Konformation der beiden Estergruppen begründet.⁵⁸ Nichtsdestotrotz bedeutet der relativ niedrige Wert, dass die Rückreaktion speziell bei höheren Temperaturen keine unerhebliche Rolle spielt. In einigen Fällen gelingt es jedoch die Rückreaktion und mögliche Kettentransfer-Reaktionen derart zu unterdrücken, dass die ROP als lebend betrachtet werden kann.

Die ROP von zyklischen Estern verläuft nach einem dreistufigen Koordinations-Insertions-Mechanismus und wurde theoretisch erstmalig von Dittich und Schulz 1971 postuliert (Abb. 1.16).⁵⁹ Kricheldorf bestätigte durch $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ -initiierte Polymerisationsstudien experimentell diesen Mechanismus.⁶⁰

Auf die Koordination des Monomers an das Lewis-acide Metallzentrum (i) folgt in einem zweiten Schritt durch nukleophile Addition der initiiierenden Gruppe bzw. der wachsenden Polymerkette an den Carbonylkohlenstoff die Insertion des Lactids in die Metall-OR-Bindung (ii). Dabei wird der Ring durch Acyl-Sauerstoff-Spaltung geöffnet (iii). Die Hydrolyse der aktiven Metall-Alkoxid-Bindung führt zur Ausbildung einer OH-Endgruppe.

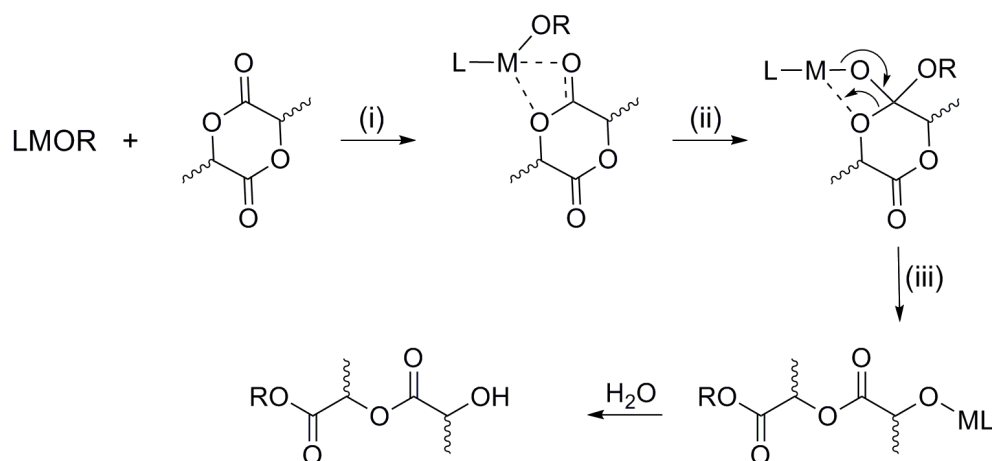


Abb. 1.16: Koordinations-Insertions-Mechanismus mit L_n = Ligand, RO = initiiere Gruppe oder wachsende Polymerkette und M = Metallzentrum.

Die Einstellung von schmalen Molekulargewichtsverteilungen hängt zum einen von dem Verhältnis $k_{\text{Wachstum}}/k_{\text{Initiierung}}$ und zum anderen von häufig auftretenden Nebenreaktionen wie der Transesterifikation (Abb. 1.17) ab. Verläuft der Initiierungsschritt im Vergleich zum Kettenwachstum schnell und treten keine unerwünschten Nebenreaktionen in Form von Abbruch- und Transesterifikationsreaktionen auf, lässt sich das Molekulargewicht des Polymers durch die lineare Abhängigkeit des Monomer:Initiator-Verhältnisses einstellen. Die Transesterifikation kann intramolekular (Backbiting, das zu Makrozyklen führt) und intermolekular (Kettentransfer-Reaktion) stattfinden.⁶¹ Der Grad der Transesterifikation hängt stark vom Metall ab.^{57,58}

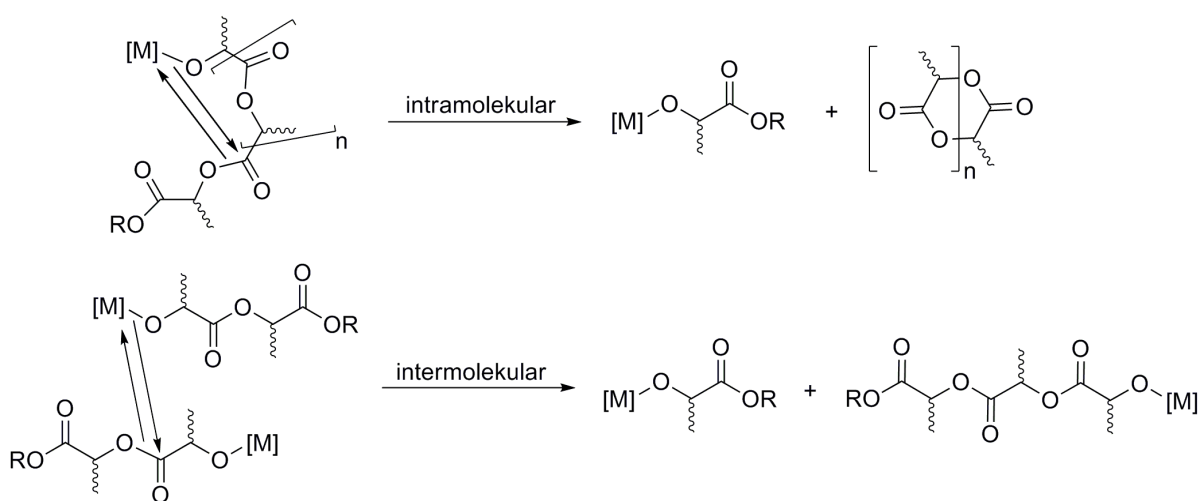


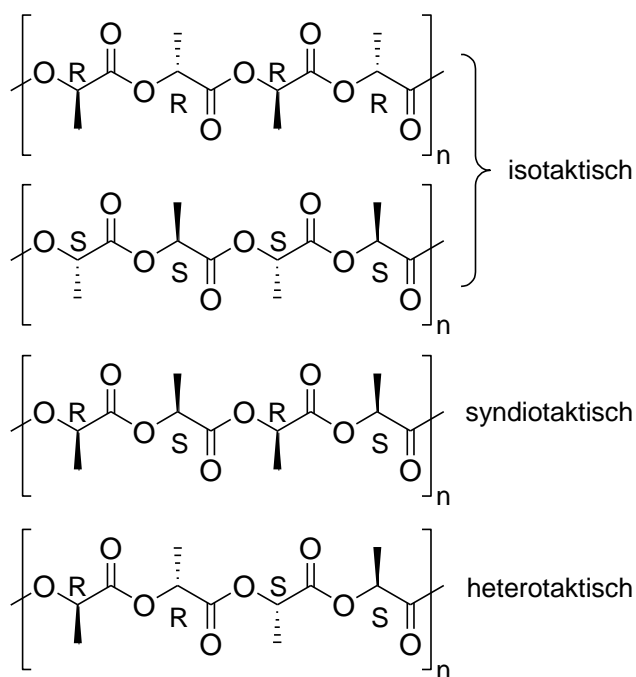
Abb. 1.17: Intra- und intermolekulare Transesterifikation.

1.3.2 Stereoisomerie

In Abhängigkeit der Mikrostruktur weisen Polylactide unterschiedliche physikalische und mechanische Eigenschaften auf. Ebenso wird die biologische Abbaubarkeit stark durch die Mikrostruktur beeinflusst.⁶² Isotaktische Polylactide -Poly(*D*-Lactid) oder Poly(*L*-Lactid)- bestehen aus Stereozentren gleicher Konfiguration $[(S,S)_n / (R,R)_n]$.⁶³

Syndiotaktisches Polylactid (Poly(*meso*-Lactid)) hingegen beinhaltet Stereozentren entgegengesetzter Konfiguration.⁶⁴ Alternierende *D*- und *L*-Einheiten führen zu heterotaktischen $[(S,S,R,R)_n]$ Polylactiden.⁶⁵

Solange der Katalysator keine Epimerisierung von chiralen Zentren des Monomers oder Polymers begünstigt, wird isotaktisches PLA (PDLA oder PLLA) durch Polymerisation von reinem *D*- oder *L*-Lactid dargestellt. In einer vollständig stereoselektiven Polymeri-



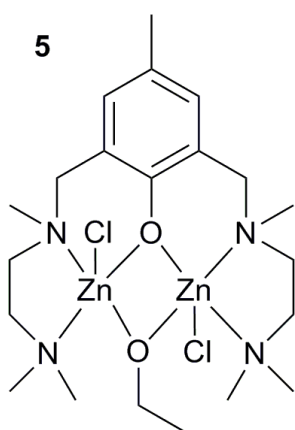
sation von *meso*-Lactid, in der eine der beiden enantiotopen Acylbindungen bevorzugt geöffnet wird, führt die Polymerisation zum syndiotaktischen Polymer. Die Polymerisation von *rac*-Lactid ergibt bei zufälliger Insertion der beiden Enantiomere ataktisches PLA. Begünstigt die aktive Metall-Spezies jedoch den stereoselektiven Einschub eines bestimmten Enantiomers kann die Bildung von isotaktischen Stereokomplexen beobachtet werden.⁶⁶ Dieses Polymer bestehend aus PLLA und PDLA besitzt interessanterweise einen wesentlich höheren Schmelzpunkt (230 °C) als die homochiralen Polymere PLLA und PDLA (180 °C).⁶⁷ Der Ursprung der Stereoselektivität wird mit einem vom Kettenende kontrollierten Insertions-Mechanismus begründet. Die Synthese von syndiotaktischem PLA gelang zuerst durch Polymerisation von *meso*-Lactid mit einem chiralen Salen-Aluminiummethoxid-Komplex.⁶⁸ Spätere Untersuchungen der Arbeitsgruppe Coates zeigten, dass die Stereokontrolle extrem von kleinen Veränderungen des Liganden abhängt. Der achirale Zink-Komplex (DIPP-nacnac)ZnO*i*Pr initiierte die Polymerisation von *meso*-Lactid durch Kettenendkontrolle zu syndiotaktischem PLA.⁶⁹ Erstaunlicherweise zeigte der Zink-Katalysator DEP-nacnacZnO*i*Pr (DEP-nacnac = CH[(CMe)(2,6-

$\text{Et}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}]_2$) eine 90 %-ige Wahrscheinlichkeit für eine abwechselnde *D/L*-Insertion bei der ROP von *rac*-Lactid.⁶⁹ Demnach insertiert ein Lactid-Molekül mit *R,R*-Stereozentren vorzugsweise in eine *Zn*-(*S,S*)-Kette, während ein *S,S*-konfiguriertes Lactid in eine *Zn*-(*R,R*)-Kette einschiebt. Die Darstellung von heterotaktischem Polylactid gelang ebenfalls durch ROP von *rac*-Lactid mittels einfacher Metallalkoxid-Komplexe wie LiOtBu . Die Stereoselektivität ist dabei weit weniger ausgeprägt. Die alternierende Insertion von *D*- und *L*-Lactid wurde mit einer Wahrscheinlichkeit von 76 % beobachtet.⁷⁰ Die Polymerisation von Lactiden beschränkt sich in der akademischen Forschung nahezu ausschließlich auf *rac*-Lactid, da die enantiomerenreinen *D*- und *L*-Lactid wesentlich teurer sind.

1.3.3 Industrielle Synthese und akademische Ansätze

Kommerziell wird PLA hoher Molmasse (bis zu 10^5 oder 10^6 in Anwesenheit eines Alkohols) und Festigkeit überwiegend durch ROP von Lactid mit Zinnoktoat ($\text{Sn(II)Di(2-ethylhexanoat)}$) erhalten.⁷¹ Jedoch sind in Anbetracht der durch Nebenreaktionen verursachten hohen Molekulargewichtsverteilungen und einer fehlenden Stereokontrolle lediglich PLA's mit schlecht definierten physikalischen und mechanischen Eigenschaften zugänglich. Ferner kann der Katalysator nicht vollständig vom Polymer abgetrennt werden; daher begrenzt die Toxizität, die mit vielen Zinn-Komplexen in Verbindung gebracht wird, den Einsatz des Zinnoktoats für biomedizinische Applikationen.⁷² Aus diesem Grund steht insbesondere die Entwicklung von neuartigen, stereoselektiven, biometallischen Katalysatoren für die ROP von Lactiden zu medizinischen und pharmazeutischen Anwendungen im Fokus der heutigen Katalyseforschung.⁷³ Über erste biometallische Fe-,⁷⁴ Zn-,⁷⁵ Mg-⁷⁶ und Ca-⁷⁷ Komplexe wurde bereits berichtet.⁷⁸ Dabei fanden Chisholm und Mitarbeiter für die ROP von Lactiden mit den Scorpionat-Liganden Tris(pyrazolyl)- und Tris(indazolyl)-hydroborat folgende Reaktivität: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn}$.⁷⁹ Diese Reaktivitätsordnung wird mit der unterschiedlichen Polarität zwischen dem Metallzentrum und der initiiierenden Gruppe erklärt.⁸⁰ Bis heute gelten die dargestellten Calcium-Scorpionat-Komplexe, wie auch die Mg-Komplexe als die aktivsten Katalysatoren in der ROP von Lactiden.⁸¹ Die Polymerisation von 200 Äquivalenten *rac*-Lactid gelang mit den Ca-Komplexen in THF bei RT bereits innerhalb von einer Minute. Dennoch waren die PDI's mit 1.6-1.7 relativ breit,

während für die Polymerisation von *L*-Lactid mit den entsprechenden Mg- bzw. Zn-Komplexen eine lineare Beziehung zwischen M_n und Umsatz existiert. Es wurden bei Umsetzungen von bis zu 90 % schmale Molmassenverteilungen von 1.10-1.25 erhalten. Des Weiteren wurde eine Vielzahl von diskreten Zn-, Mg- und Ca-Komplexen bidentater β -Diketiminatate zur Polymerisation von Lactiden untersucht.⁸² Studien zur Reaktivität der Metall-Amid-Bindung in der Ringöffnung von einem Äquivalent *L*-Lactid in C_6D_6 zeigten folgende Reaktivität: $Ca > Mg > Zn$. Der heteroleptische Ca-Amid-Komplex (DIPP-nacnac)CaN(SiMe₃)₂·THF polymerisierte 200 Äquivalente *rac*-Lactid innerhalb von zwei Stunden in THF mit einer Umsetzung von > 90%. Das erhaltene PLA zeigte eine ataktische Mikrostruktur. Die ROP von 200 Äquivalenten *rac*-Lactid mit dem Mg-Amid-Komplex (DIPP-nacnac)MgN(SiMe₃)₂ benötigte lediglich fünf Minuten. Interessanterweise wurde zu 90 % heterotaktisches PLA erhalten. Die Reaktivitätsordnung $Mg > Ca$ ist umgekehrt zur Reaktivität der Metall-Amid-Bindung. Auf Grund des größeren Ionenradius des Calciums werden Disproportionierungen der LCaOP-Spezies (OP repräsentiert die wachsende



Polymerkette) und die Bildung von nicht monomeren Ca-Aggregaten während der ROP angenommen. Der Ligand ist demnach nicht in der Lage das Ca-Zentrum sterisch hinreichend abzuschirmen, um eine stereoselektive ROP zu gewähren. Die Polymerisationsgeschwindigkeit erniedrigt sich im Allgemeinen, wenn die initiiierende Gruppe keine Alkoxy-Funktion darstellt. Westerhausen und Feijen beschrieben die lebende ROP mit einem $Ca[N(SiMe_3)_2]_2/iPrOH$ System.^{77a} Es

wurden Polylactide mit sehr schmalen Molmassenverteilungen ($PDI = 1.05$) erhalten. Über einen stereoselektiven Verlauf wurde nicht berichtet. Darüber hinaus wurde über die Verwendung von auf Acetylacetonat-basierten Calcium-Komplexen^{77b} und dem homoleptischen Zink-Komplex $Zn[N(SiMe_3)_2]_2$ in der ROP von Lactiden berichtet.⁸³ Im Vergleich zum heteroleptischen β -Diketiminat-Zink-Komplex wurden weitaus drastischere Bedingungen von 140-180 °C und Reaktionszeiten von zwei Stunden für eine vollständige Umsetzung benötigt. Weiterhin wurde der bimetallische Zinkphenoxy-Komplex **5**, der 300 Äquivalente *rac*-Lactid bei RT in CH_2Cl_2 innerhalb von 30 Minuten zu über 90 % bei relativ schmalen Molmassen-verteilungen (~ 1.3) umsetzt, beschrieben.⁸⁴ Die erhaltenen Polylactide zeigten eine ataktische Mikrostruktur.

1.4 Polyether

1.4.1 Darstellungsmethoden

Die Ringspannung in Epoxiden macht die zyklischen Ether zu idealen Kandidaten in der Ringöffnungspolymerisation ($\Delta G(25\text{ °C}) \approx 22\text{ kcal/mol}$). Ihre Polymere, die auch Polyetherpolyole genannt werden, gehören wie Polyesterpolyole den Polyolen an. Ihre wichtigste industrielle Anwendung finden diese in der Darstellung von Polyurethanen.⁸⁵ Ihre Darstellung kann auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen: anionisch, kationisch oder koordinativ.⁸⁶ Im industriellen Maßstab finden heterogene Systeme eine breite Anwendung: Der Union Carbide Katalysator, der sich aus elementarem Calcium, NH_3 , Propylenoxid und Acetonitril zusammensetzt,⁸⁷ oder die neuere Generation von Katalysatoren, die so genannten Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren ($\text{M}_1[\text{M}_2(\text{CN})_x]$).⁸⁸ Diese Katalysatoren stellen effiziente Systeme in der ROP von Epoxiden dar. Typischerweise für heterogene Katalysatoren ist der katalytische Mechanismus jedoch nahezu ungeklärt. Des Weiteren sind einige metallorganische, homogene Katalysatoren für die kontrollierte ROP von Epoxiden bekannt. Diese basieren entweder auf Al, Zn, Lanthaniden oder Übergangsmetallen⁸⁹ mit multidentaten Salen-⁹⁰ oder Porphyrin-Liganden.⁹¹ Dennoch bleibt die Suche nach hocheffizienten Katalysatoren, sowie eine exakte mechanistische Untersuchung zur Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden, eine Herausforderung in der heutigen Katalyseforschung.

1.4.2 Mechanistische Untersuchungen

Price und Spector postulierten einen Rückseitenangriff unter Inversion der Konfiguration eines der beiden Kohlenstoff-Atome.⁵⁰ Ferner gab es konkrete Hinweise auf die Verwicklung von zwei Metallen im Propagationsschritt. Wie bereits ausführlich geschildert, zeigten die Arbeiten von Vandenberg, dass die Ringöffnungspolymerisation von mono- bzw. disubstituierten Epoxiden nach einem bimetalischen Mechanismus verläuft (Flip-Flop Mechanismus).⁴⁹ Ebenso belegten frühere Berechnungen zur Ringöffnung von Epoxiden durch Organolithium-Verbindungen von Harder *et al.* die Verwicklung einer bimetalischen Spezies (Escher-Mechanismus).⁹²

Kürzlich beschrieben Okuda *et al.* die Verwendung von bidentaten, diphenolischen Al-Systemen und zeigten eindrucksvoll, dass ein einziges Lewis-acides Metall-Zentrum zur Homopolymerisation nicht ausreicht.^{46d} Okuda postulierte ebenfalls einen bimetallichen Mechanismus, in dem ein Al-Epoxid-Komplex und ein negativ geladener Aluminat-Komplex LAl(OR)_2^- involviert sind (Abb. 1.18).

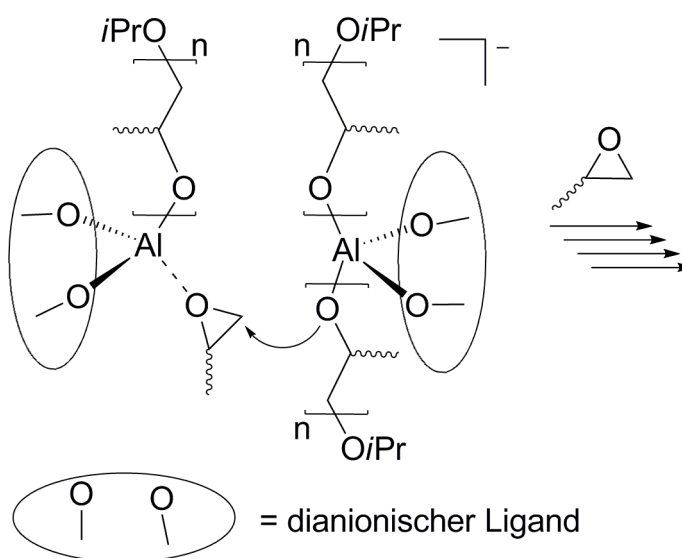


Abb. 1.18: Anionischer, bimetallicher Propagationsschritt nach Okuda und Mitarbeitern.

Studien in der Gasphase von Chen und Chisholm belegten ebenfalls die Wichtigkeit von zwei Metall-Zentren (Abb. 1.19).⁹³

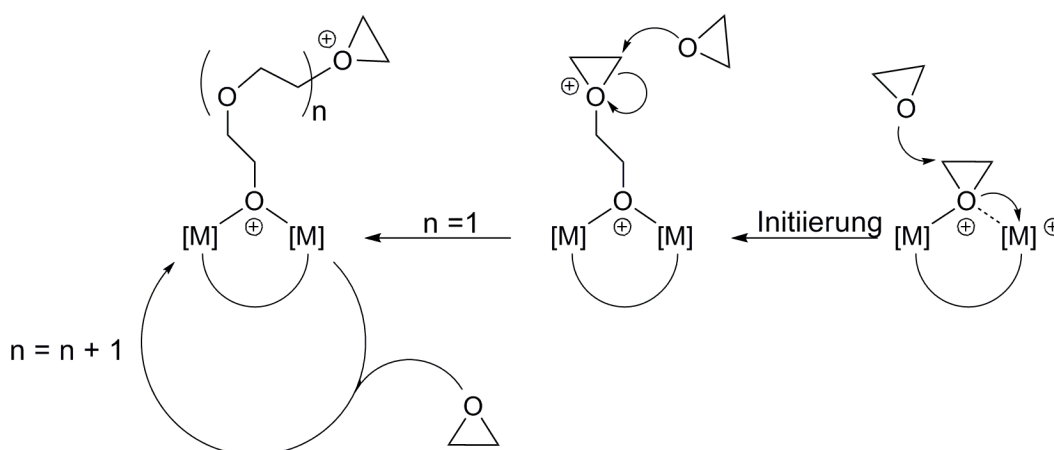


Abb. 1.19: Kationischer, bimetallicher Mechanismus nach Chisholm und Mitarbeitern.⁹³

Es wurde auf einen kationischen Mechanismus, in dem die Aktivierung des Epoxids zwei Metalle benötigt, und ein weiteres Epoxid unter Rückseitenangriff inseriert, hingewiesen. Die wachsende Polymerkette ist dabei über ein μ^2 -Alkoxid an die

Metalle gebunden. Der postulierte bimetallische Mechanismus gilt nur für Gasphasen-Reaktionen. Eine Allgemeingültigkeit in Lösung existiert nicht.

1.5 Aufgabenstellung

Die Ringöffnungspolymerisation zyklischer Monomere und die Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ liefert interessante Ansätze im Gebiet der nachhaltigen Chemie. Diese relativ junge Generation von Polymeren, die entweder biologisch abbaubar und/oder biologisch erneuerbare Ressourcen enthalten, erfordert neue Katalysatoren! Die Synthese und Eigenschaften von Komplexen basierend auf den biologisch unbedenklichen Metallen Magnesium und Calcium sind nahezu nicht existent. Wir beabsichtigten eine Vielzahl wohldefinierter mono- und bimetallischer Mg- und Ca-Verbindungen darzustellen und in ihrer Wirksamkeit in der Ringöffnungspolymerisation zyklischer Monomere, sowie der Copolymerisation mit CO₂ zu untersuchen. Dabei erachteten wir Untersuchungen zu analogen Zink-Komplexen als ebenfalls sehr bedeutsam.

1.6 Allgemeine Anmerkungen zum Experimentellen Teil

1.6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Synthesen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Dazu wurde unter Verwendung der Schlenk-Technik unter Inertgas-Atmosphäre (Argon 5.0 der Firma Air Liquide) an einer Hochvakuum-Linie oder in einer Glove-Box (Model Unilab der Firma MBraun GmbH) gearbeitet. Die kommerziell erwerblichen Ausgangsverbindungen und Standardreagenzien wurden bei Fluka, Aldrich, Acros oder Lancaster erworben. Cyclohexenoxid und Triethylamin wurden nach Trocknung über Nacht mit CaH₂ respektive KH unmittelbar vor Verwendung frisch destilliert. *rac*-Lactid wurde durch dreimalige Umkristallisation aus Toluol aufgereinigt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Argon getrocknet, destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Diethylether, THF, Benzol:	Natrium (Indikator: Benzophenon)
Toluol:	Natrium
Pentan, Hexan, CHCl_3 , CH_2Cl_2 :	Calciumhydrid
C_6D_6 :	Molekularsieb
THF- d_8 :	Na/K-Legierung (Indikator: Benzophenon)

1.6.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Bruker DPX 300 oder Bruker DRX 500 Gerät. Zur Signalzuordnung und der besseren Strukturauflösung wurden von verschiedenen Verbindungen zweidimensionale Spektren aufgenommen. Hierzu wurden HMBC (Heteronuclear Multibond Correlation), DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy), HMQC (Heteronuclear Correlation Through Multiple Quantum Coherence), NOESY (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy) und ROESY (Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy) verwendet.

Das Lösungsmittelsignal diente als interner Standard für die chemischen Verschiebungen, die in ppm angegeben wurden (Kopplungskonstanten in Hz).

C_6D_6 :	^1H : 7.16	^{13}C : 128.0
THF- d_8 :	^1H : 1.73, 3.58	^{13}C : 25.2, 67.4
CDCl_3 :	^1H : 7.25	^{13}C : 77.0
C_7D_8 :	^1H : 2.03, 6.98, 7.00, 7.09	^{13}C : 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5

Die Multiplizitäten werden wie allgemein üblich abgekürzt:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
sept	Septett
m	Multiplett
br	breites Signal

1.6.3 Röntgen-Strukturanalyse

Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Kristalle von Herrn D. Bläser oder Herrn M. Kirchner röntgendiffraktometrisch an der Universität Duisburg-Essen gemessen und von Herrn Prof. S. Harder bestimmt.

Diffraction measurement software	Bruker AXS APEX2 Vers. 1.0-27 2005
Diffraction measurement device	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffraction measurement method	Data collection strategy APEX2/COSMO
Computing data reduction	Bruker AXS APEX2 Vers. 1.0-27 2005
Empirical absorption correction	Bruker AXS APEX2 Vers. 1.0-27 2005
Strukturlösung	SHELXS-97 ⁹⁴
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 ⁹⁵
Geometrieberechnung und Grafik	PLATON ⁹⁶

1.6.4 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen von Frau K. Brauner und Frau V. Hiltenkamp mit einem Analysator der Firma CE Instruments (Typ EA 1110) angefertigt.

1.6.5 GPC-Analysen

Die GPC-Analysen wurden von D. Jacobi an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die Molekulargewichtsverteilungen der Polymere wurden mit Polystyrol als Standard bei 25 °C bestimmt.

Stationäre Phase:	DVB
Mobile Phase:	Chloroform
Flußrate:	1 mL/min
Konzentration:	2.0 g/L
Injektionsvolumen:	2.0 mL
Temperatur:	25 °C
Messintervall:	1 Sekunde
Detektor:	Knauer RI

1.7 Literatur

- 1 D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11911.
- 2 M. Biron, *Thermosets and Composites: Technical Information for Plastics Users*, Elsevier, 1. Ed., **2003**, Kap. 2, 32.
- 3 T. U. Gerngross, S. C. Slater, *Sci. Am.* **2000**, 283, 36.
- 4 a) R. A. Gross, B. Kalra, *Science* **2002**, 297, 803; b) M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87; c) H. Danner, R. Braun, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 395.
- 5 a) K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5501; b) R. C. Jeske, A. M. DiCiccio, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11330.
- 6 a) E. J. Beckman, *Science* **1999**, 283, 946; b) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 155; c) M. S. Super, E. J. Beckman, *Trends Polym. Sci.* **1997**, 5, 236.
- 7 a) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nichola, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953; b) A. I. Cooper, *J. Mat. Sci.* **2000**, 10, 207; c) C. Bolm, O. Beckmann, O. A. G. Dabard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 907; d) R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir, *Catal. Today* **2006**, 115, 73; e) B. Ochiai, T. Endo, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 183.
- 8 T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365.
- 9 a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 475; b) J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543.
- 10 W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.* **1981**, 23, 919. Eine Aktivierung mit CO₂ mit frustrierten Lewis-Säure-Base-Paaren wurde kürzlich beschrieben: C. M. Mömming, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6643.
- 11 a) H. Pang, B. Liao, Y. H. Huang, G. M. Cong, *Chin. J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 18, 347; b) S. D. Thorat, P. J. Philipps, V. Semenov, A. Gakh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 80, 141.
- 12 S. J. Wang, L. C. Du, X. S. Zhao, Y. Z. Meng, S. C. Tjong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85, 2327.
- 13 B. Liu, L. Chen, M. Zhang, A. Yu, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 881.
- 14 G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618.
- 15 C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, D. J. Darensbourg, *Polymer* **2001**, 42, 3995.
- 16 D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2388.
- 17 a) W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 977; b) S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1971**, 143, 97.
- 18 a) W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupinska, A. Rokicki, *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 11; b) P. Gorecki, W. Kuran, *J. Polym. Sci. Part C* **1985**, 23, 299.
- 19 a) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Part B* **1969**, 7, 287; b) S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, 130, 210.
- 20 a) M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta, *Macromolecules* **1971**, 5, 658; b) M. Kobayashi, Y. L. Tang, T. Tsuruta, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1973**, 169, 69.
- 21 M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, 11, 2383.
- 22 S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1972**, 155, 61.
- 23 K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym. J.* **1981**, 13, 407.
- 24 a) A. Rokicki, *US Pat.* **1990**, 4,943,677; b) S. Motika, *US Pat.* **1991**, 5,026,676.
- 25 N. Takeda, S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3564.
- 26 S. Mang, A. I. Cooper, M. E. Colclough, N. Chauhan, A. B. Holmes, *Macromolecules* **2000**, 33, 303.
- 27 a) D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6335; b) D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7586.

- 28 Für Co-Komplexe: a) K. Soga, K. Uenishi, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Sci. Ed.* **1979**, 17, 415; b) Y. M. Shen, W. L. Duan, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1559; c) Z. Q. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5642. Für Y-Komplexe: X. H. Chen, Z. Q. Shen, Y. F. Zhang, *Macromolecules* **1991**, 24, 5305.
- 29 D. J. Darensbourg, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2388.
- 30 a) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, 28, 7577; b) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 107.
- 31 D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12487.
- 32 D. J. Darensbourg, M. S. Zimmer, P. Rainey, D. L. Larkins, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1578.
- 33 D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, *Organometallics* **2001**, 20, 4413.
- 34 O. Hampel, C. Rode, D. Walther, R. Beckert, H. Görls, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 946.
- 35 a) M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018; b) M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007; c) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14284.
- 36 Weitere Entwicklungen zu hochreaktiven Cr-Komplexen: a) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Pomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2785; b) L. M. Stamp, S. A. Mang, A. B. Holmes, K. A. Knights, Y. R. d. Miguel, I. F. McConvey, *Chem. Commun.* **2001**, 2502; c) R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11498; d) X.-B. Lu, X.-J. Feng, *Appl. Cat., A* **2002**, 234, 25; e) R. Eberhardt, M. Allmendinger, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 194; f) D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, A. L. Phelps, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1831; g) D.-Y. Rao, B. Li, R. Zhang, H. Wang, X.-B. Lu, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2830. Für Co-Komplexe: a) D. J. Darensbourg, C. C. Fang, J. L. Rodgers, *Organometallics* **2004**, 23, 924; b) C. T. Cohen, T. Chu, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10869. Für Mn-Komplexe: a) R. L. Paddock, Y. Hiyama, J. M. McKay, S. T. Nguyen, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 23, 924; b) H. Sugimoto, H. Ohshima, S. Inoue, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 3549.
- 37 M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738.
- 38 a) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11583; b) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738.
- 39 L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 41, 2599.
- 40 D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 114, 2711.
- 41 a) L. R. Sita, J. R. Babcock, R. Xi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10912; b) D. A. Dickie, M. V. Parkes, R. A. Kemp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9955.
- 42 Z. Liu, M. Torrent, K. Morokuma, *Organometallics* **2002**, 21, 1056.
- 43 Für asymmetrische, bimetallische Zink-Aldolkondensation: a) M. Kitamura, S. Okada, S. Suga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4028; b) M. Kitamura, S. Suga, M. Niwa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4832; c) B. M. Trost, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12003.
- 44 Für asymmetrische Epoxid-Ringöffnungspolymerisation mit Cr- und Co-Salen-Komplexen: a) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1374; b) S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1307.
- 45 Für Zr-katalysierte enantioselektive Epoxid-Ringöffnungspolymerisation: a) W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7139; b) B. W. McClelland, W. A. Nugent, M. G. Finn, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6656.
- 46 a) C. C. Price, R. Spector, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4171; b) M. Osgan, P. Teyssie, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1967**, 5, 789; c) M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, W. J. Simonsick, *Macromolecules* **2001**, 34, 8851; d) W. Braune, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 64.

- 47 siehe auch Lit. 16 a) + b), 17-20, 27, 28. a) W. Kuran, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 191; b) W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1011; c) W. Kuran, T. Listos, M. Abramczyk, A. Dawidek, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1998**, A35, 427; d) H. S. Kim, J. J. Kim, B. G. Lee, O. S. Jung, H. G. Jang, S. O. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4096; e) H. S. Kim, J. J. Kim, S. D. Lee, M. S. Lah, D. Moon, H. G. Jang, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 678.
- 48 Für Übersichtsartikel in enzymatischen Systemen: a) J. A. Cricco, E. G. Orellano, R. M. Rasia, E. A. Ceccarelli, A. Vila, *J. Coord. Chem. Rev.* **1999**, 192, 519; b) D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2435; c) W. N. Lipscomb, N. Strater, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2375; d) J. E. Coleman, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, 2, 222; e) N. Strater, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2024.
- 49 a) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.* **1960**, 47, 486; b) E. J. Vandenberg, *Pure Appl. Chem.* **1976**, 48, 295.
- 50 C. C. Price, R. Spector, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2069.
- 51 R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, 22, 211.
- 52 M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222.
- 53 a) K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3181; b) Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 117; c) C.-S. Ha, J. A. Jr. Gardella, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4205; d) P. Guantillake, R. Mayadunne, R. Adhikari, *Biotechnol. Annu. Rev.* **2006**, 12, 301; e) Y. Wee, J. Kim, H. Ryu, *Food Technol. Biotechnol.* **2006**, 44, 163.
- 54 a) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215; b) O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6147; c) J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 602; d) A. Amgoune, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 2013; e) N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5813.
- 55 Das Reaktionswasser kann durch azeotrope Destillation entfernt werden. Diese Verfahren wurde von Mitsui Toatsu Chemicals Inc. patentiert: a) K. Enomoto, M. Ajioka, A. Yamaguchi, U.S. Patent 5,310,865, 1994; *Chem. Abstr.* **1994**, 120, 9195; b) F. Ichikawa, M. Kobayashi, M. Ohta, Y. Yoshida, S. Obuchi, H. Itoh, U.S. Patent 5,440,008, 1995; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 266383.
- 56 a) R. P. Quirk, B. Lee, *Polym. Int.* **1992**, 27, 359; b) M. Bero, P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 4038.
- 57 a) A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1990**, 23, 1636; b) Y. Wang, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2000**, 33, 7395.
- 58 G. J. van Hummel, S. Harkema, F. E. Kohn, J. Feijen, *J. Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 1679.
- 59 W. Dittrich, R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, 15, 109.
- 60 H. R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules* **1988**, 21, 286.
- 61 a) J. Baran, A. Duda, A. Kowalski, R. Szymanski, S. Penczek, *Macromol. Symp.* **1997**, 123, 93; b) S. Penczek, A. Duda, R. Szymanski, *Macromol. Symp.* **1998**, 132, 441.
- 62 a) M. Vert, S. N. Li, G. Spenlenhauer, P. J. Guerin, *Pure Appl. Chem.* **1995**, A32, 787; b) E. Chiellini, R. Solaro, *Adv. Mater.* **1996**, 29, 1375.
- 63 a) N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2627; b) M. Bouyahyi, E. Grunova, N. Marquet, E. Kirillov, C. M. Thomas, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5815.
- 64 a) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4510; b) A. Amgoune, C. M. Thomas, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 169.
- 65 a) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222; b) A. J. Chmura, C. J. Chuck, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, S. D. Bull, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2280.
- 66 a) G. Odian, *Principles of Polymerisation*, Wiley, New York, **1991**; b) C. P. Radano, G. L. Baker, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1552.
- 67 N. Yui, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Makromol. Chem.* **1990**, 181, 481.

- 68 T. M. Ovitt, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4072.
- 69 B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229.
- 70 J. E. Kasperczyk, *Macromolecules* **1995**, 28, 3937.
- 71 a) P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, S. Jacobsen, H.-G. Fritz, *Macromol. Symp.* **1999**, 144, 289; b) R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1841; c) A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, 33, 689.
- 72 M. C. Tanzi, P. Verderio, M. G. Lampugnani, *J. Mat. Sci.: Mater. Med.* **1994**, 5, 397.
- 73 Aktuelle Review-Artikel: a) A. C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1466; b) M. Vert, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 538.
- 74 a) B. J. O'Keefe, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4384; b) J. L. Gorzynski, J. Chen, C. L. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14956; c) D. S. McGuinness, E. L. Marshall, V. C. Gibson, J. W. Steed, *J. Poly. Sci., Part A: Poly. Chem.* **2003**, 41, 3798.
- 75 a) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Zhen, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5051; b) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8004; c) H. Ying, H. Tang, C. C. Lin, *Macromolecules* **2006**, 39, 3745; d) C. M. Silvernail, L. J. Yao, L. M. R. Hill, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6565.
- 76 a) M. Shueh, Y. Wang, B. Huang, C. Kuo, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2004**, 37, 5155; b) H.-Y. Tang, H.-Y. Chen, J.-H. Huang, C. L. Fraser, *Macromolecules* **2007**, 40, 8855; c) P. L. Arnold, I. J. Casely, Z. R. Turner, R. Bellabarba, R. B. Tooze, *Dalton Trans.* **2009**, 7236.
- 77 a) Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, J. Feijen, *Macromolecules* **2001**, 34, 3863; b) Z. Zhong, S. Schneiderbauer, P. J. Dijkstra, M. Westerhausen, J. Feijen, *Polym. Bull.* **2003**, 51, 175; c) D. J. Darensbourg, W. Choi, P. Ganguly, C. P. Richers, *Macromolecules* **2006**, 39, 4374; d) D. J. Darensbourg, W. Choi, C. P. Richers, *Macromolecules* **2007**, 40, 3521.
- 78 Für einen neulich erschienen Übersichtsartikel zur Lactid-Polymerisation mit Mg-, Ca- und Zn-Komplexen siehe: C. A. Wheaton, P. G. Hayes, B. J. Ireland, *Dalton Trans.* **2009**, 4832.
- 79 a) M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, *Chem. Commun.* **1996**, 853; b) M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer, M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11845.
- 80 Elektronegativitäten nach Pauling: Ca (1.0), Mg (1.2) und Zn (1.6).
- 81 M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, 48.
- 82 a) M. Cheng, T. M. Ovitt, P. D. Hustad, G. W. Coates, *Polym. Prepr.* **1999**, 40, 542; b) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717; c) R.-C. Yu, C.-H. Hung, J.-H. Huang, H.-Y. Lee, J.-T. Chen, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6450; d) K.-C. Hsieh, W.-Y. Lee, L.-F. Hsueh, H. M. Lee, J.-H. Huang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2306; e) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031.
- 83 A. Dumitrescu, B. Martin-Vaca, H. Gornitzka, D. Bourissou, J.-B. Cazaux, G. Bertrand, Patent WO02/083761, 2002; *Chem. Abstr.* **2002**, 137, 325796.
- 84 C. K. Williams, N. R. Brooks, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2002**, 2132.
- 85 K. Schauerte, P. Gupta, *Kunststoff-Handbuch Bd. 7: Polyurethane*, 3. Aufl., Hanser München, **1993**, 37, 1.
- 86 a) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2687; b) W. Hirahata, M. T. Renee, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17658; c) G. W. Coates, W. Hirahata, *PCT Int. Appl.* WO 026261 **2009**.
- 87 a) F. N. Hill, J. T. Fitzpatrick, F. E. Bailey, *US Pat.* **1961**, 2969402; b) G. L. Goeke, F. J. Karol, *US Pat.* **1980**, 4193892; c) G. L. Goeke, K. Park, F. J. Karol, *US Pat.* **1981**, 4267309.
- 88 a) P. Ooms, J. Hofmann, C. Steinlein, S. Ehlers, *PCT Int. Appl.* WO 0134297 **2001**; b) T. Ostrowski, K. Harre, P. Zehner, J. Müller, D. Stützer, G. H. Grosch, J. Winkler, *PCT Int. Appl.* WO 0162826 **2001**; c) Y.-J. Huang, G.-R. Zi, Y.-H. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 1142.
- 89 a) H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2013; b) M. Akatsuka, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2820; c) T. Aida, S.

- Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 39; d) H. Sugimoto, S. Inoue, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 146, 39.
- 90 E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 421.
- 91 K. Shimasaki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1987**, 20, 3076.
- 92 S. Harder, N. J. R. van Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, J. H. v. Lenthe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2508.
- 93 E. Schön, X. Zhang, M. H. Chisholm, P. Chen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7278.
- 94 G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- 95 G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- 96 a) A. L. Spek, A. PLATON, Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) **2000**; b) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.

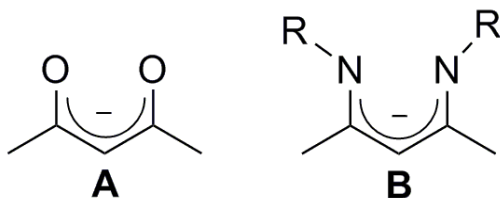
2. Kapitel

Bimetallische Magnesium-, Calcium- und Zink-Komplexe mit verbrückten β -Diketiminat-Liganden: Untersuchungen zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂

2.1 β -Diketiminate

Für ein vorgegebenes Metallion werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften durch den Liganden bestimmt. Infolgedessen wird großer Forschungsaufwand in die Entwicklung neuer Liganden investiert. Liganden-Design ist der Schlüssel zu neuartigen und verbesserten Anwendungen. Dabei nehmen bidentat chelatisierende, monoanionische β -Diketiminate (**B**) in der heutigen Koordinationschemie eine außerordentlich wichtige Rolle ein.¹ Diese Liganden zeigen starke Donoreigenschaften, sind leicht darzustellen und bieten den Vorteil, durch Modifikation der N-Arylgruppe, sowie des Ligandenrückgrats die sterischen und elektronischen Eigenschaften zu kontrollieren.

Deprotonierung von Acetylaceton ergibt den ausführlich untersuchten Acetylacetonat-Liganden (**A**), der als acac abgekürzt wird. Die Substitution der beiden Ketogruppen in **A** durch Imingruppen führt zu β -Diketiminaten (**B**) (abgekürzt nachac



oder BDI). Dieser zum Oxoliganden **A** isoelektronische Imidligand wird häufig von einem anspruchsvollen Rest R sterisch abgeschirmt.

Diese vielseitigen Liganden beweisen sich sowohl in der Hauptgruppen- als auch in der Übergangsmetallchemie. Insbesondere ihre Fähigkeit zur Stabilisierung von Metallen in außergewöhnlichen Oxidationsstufen² und die Verwendung der Liganden in lebenden Single-Site-Katalysatoren sind von absoluter Bedeutung. In Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung (BDI)MX (M = Zn, Mg, Ca, Sn; X = N(SiMe₃)₂, OMe, OⁱPr, OAc) wird das Ligandengerüst von β -Diketiminat-Liganden gebildet. Diese Verbindungen sind aktiv in der

Polymerisation von Lactiden,³ β -Butyrolacton⁴ und in der alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂.⁵

Unsere Motivation bimetallische β -Diketiminat-Komplexe zu untersuchen, stammt von zahlreichen, literaturbekannten Beispielen in der Koordinationschemie. Diese belegen, dass der kooperative Effekt von zwei β -Diketiminat-Metall-Einheiten zur Aktivierung eines bestimmten Substrates Anwendungen eröffnet, die mononuklearen Komplexen nicht zur Verfügung stehen.⁶ Derartige synergetische Effekte bilden auch die Basis für hocheffiziente, multimetallische Metalloenzyme.⁷

Bimetallische Komplexverbindungen sind bisher häufig in makrozyklischen Ringssystemen erwähnt worden.⁸ Des Weiteren wurden *o*-Phenylendiamin verbrückte, zweikernige Bis(Anilid-Aldimin)-Zink-Komplexe beschrieben, die unter verdünnten Bedingungen eine hohe Aktivität in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ zeigten.^{8b} Aus zwei Gründen fokussierte sich unser Interesse auf die Darstellung verbrückter Zink-, Magnesium- und Calcium- β -Diketiminat-Verbindungen. Zum einen gelten β -Diketiminat-Zink-Komplexe als aktivste Katalysatoren in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂.⁹ Zum anderen lagen bis zur Aufnahme dieser Arbeit keine Untersuchungen zu bimetallischen Magnesium- und Calcium-Systemen, sowie ihren Eigenschaften in der Polymerisation vor.

2.2 Ligand-Synthese

Makrozyklische β -Diketiminat-Liganden werden hauptsächlich durch Templat-Synthese oder Kondensationsreaktion eines β -Diketons mit einem Diamin synthetisiert. Als Diamin findet häufig *o*-Phenylendiamin Verwendung.¹⁰ Dagegen existieren diverse Prozeduren, um monoprotische β -Diketimate darzustellen. Zu erwähnen ist vor allem die Kondensationsreaktion eines primären Amins mit einem β -Diketon oder einem β -Ketimin. Diese kann ebenfalls mittels Templat, säure- oder basenkatalysiert vorgenommen werden. Abb. 2.1 zeigt eine weitere elegante Methode. Durch Umsetzung mit dem Meerwein-Salz [Et₃O]⁺[BF₄]⁻ sind β -Diketimate mit unterschiedlichen Resten (R¹ und R²) leicht zugänglich.

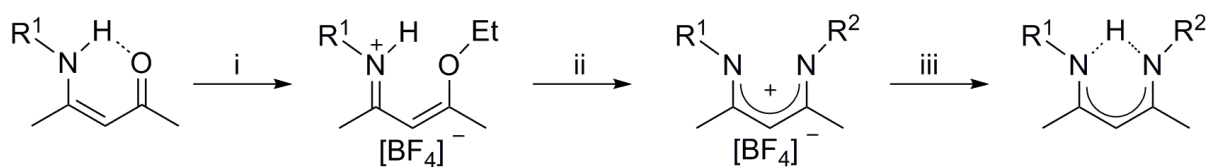


Abb. 2.1: (i) $[\text{Et}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$; (ii) NH_2R^2 ; (iii) NaOMe .

Bis zur Aufnahme dieser Arbeit waren lediglich zwei Publikationen zu Untersuchungen von verbrückten Bis(β -Diketiminat)-Komplexen erschienen.¹¹ Hultzs *et al.* berichteten über die Darstellung von Ethylen- und 1,2-Cyclohexylverbrückten Bis(β -Diketiminat)-Liganden (Abb. 2.2). Die Wahl der Brücke zeigte sich jedoch ungeeignet zur Synthese zweikerniger Lanthan-Komplexe.

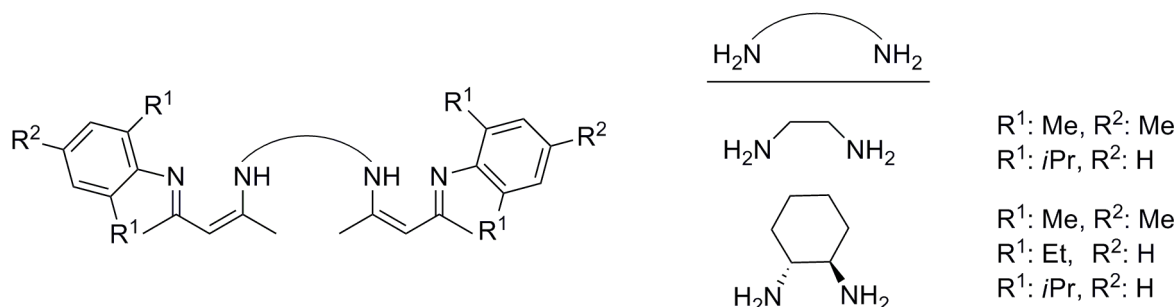


Abb. 2.2: Diprotische Bis(β -Diketiminat)-Liganden von Hultzs *et al.*

Unsere dianionischen Liganden sollten eine starre, verbrückende Einheit, die die Bildung einkerniger Komplexe ausschließt, beinhalten. Ferner sollte der äußere Ligandenteil mit einem sterisch anspruchsvollen N-Arylrest versehen werden, um die in der Ca-Chemie häufig auftretenden Ligandenaustausch-Reaktionen zu verhindern. Als Ausgangsverbindung zur Synthese der verbrückten Liganden wurde die β -Ketimin-Verbindung 2-Hydroxy-4-(2,6-diisopropylphenyl)amin-2-penten (**1**) gewählt (Abb. 2.3). Dass unsere Wahl auf eine 2,6-Diisopropylphenylgruppe fiel, hatten wir den Umstand zu verdanken, dass diese in einer Vielzahl von Katalysatoren als Substituent in zahlreichen Stickstoffliganden Verwendung findet.¹²

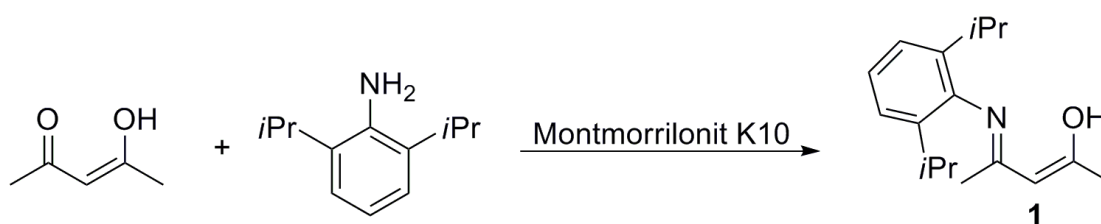


Abb. 2.3: Synthese der Ausgangsverbindung 2-Hydroxy-4-(2,6-diisopropylphenyl)amin-2-penten (**1**).

1 konnte quantitativ durch Umsetzung von 2,6-Diisopropylanilin mit einem zweifachen Überschuss 2,4-Pentandion unter Zugabe von Montmorillonit K10 dargestellt werden.

Die Synthese der diprotischen Bis(β -Diketiminat)-Liganden wurde in einer zweischrittigen Standard-Kondensations-Route vorgenommen (Abb. 2.4). Die Reaktion mit $[\text{Et}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$ und einem halben Äquivalent des entsprechenden primären Diamins ergab die dianionischen Liganden in Ausbeuten von 42-54 %.

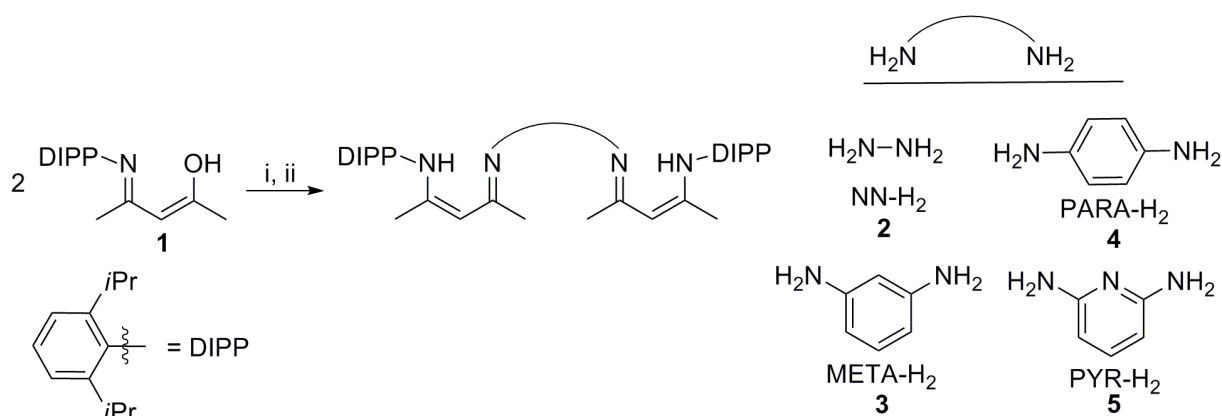


Abb. 2.4: Reagenzien und Bedingungen: (i) $[\text{Et}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$, CH_2Cl_2 , RT; (ii) Et_3N und Diamin, RT.

Die dianionischen Liganden werden im Folgenden entsprechend ihrer verbrückenden Einheiten abgekürzt: N,N (NN- H_2), 1,3-Phenylen (META- H_2), 1,4-Phenylen (PARA- H_2) und 2,6-Pyridylen (PYR- H_2). Wir entschieden uns für starre Brücken, um die Bildung von einkernigen Komplexen der allgemeinen Form LM zu umgehen. Durch Rotation in der Brücke kann sich ein breites Spektrum von Metall...Metall-Abständen einstellen. Im Falle der Liganden NN- H_2 , META- H_2 und PYR- H_2 sollten die Metall...Metall-Abstände in einem Bereich zwischen 2.5 und 8 Å liegen, während sich für den 1,4-phenylenverbrückten Liganden PARA- H_2 größere Abstände von 5.5 bis 8.5 Å einstellen sollten.¹³ PYR- H_2 ist zudem ein pentadentater Ligand und dient dem Studium des Effektes einer möglichen zusätzlichen Koordination des Metall-Zentrums.

Repräsentativ für die verbrückten Liganden wurde die Kristallstruktur von **2** bestimmt. Diese zeigt ein nicht-kristallographisches, ungefähr zentrosymmetrisches Molekül (Abb. 2.5). Die aciden Wasserstoffatome konnten lokalisiert und verfeinert werden. Diese befinden sich an den äußeren Stickstoffatomen und bilden starke N-H...N-Wasserstoffbrücken zu den inneren Imin-Stickstoffatomen aus. Diese Anordnung

ermöglicht ein ausgedehntes, konjugiertes System ($\text{RHN-C=C-C=N-N=C-C=C-NHR}$) und führt zu einer coplanaren Anordnung der beiden β -Diketiminat-Einheiten, sowie einer kurzen N-N-Bindung von 1.389(3) Å. Beide N-Aryl-Gruppen stehen typischerweise für β -Diketiminat-Komplexe annähernd senkrecht zur NCCCN-Ebene. Die C-N- und C-C-Bindungsabstände sind gut vergleichbar mit dem unverbrückten, monoanionischen β -Diketiminat-Liganden DIPP-nachH.¹⁴

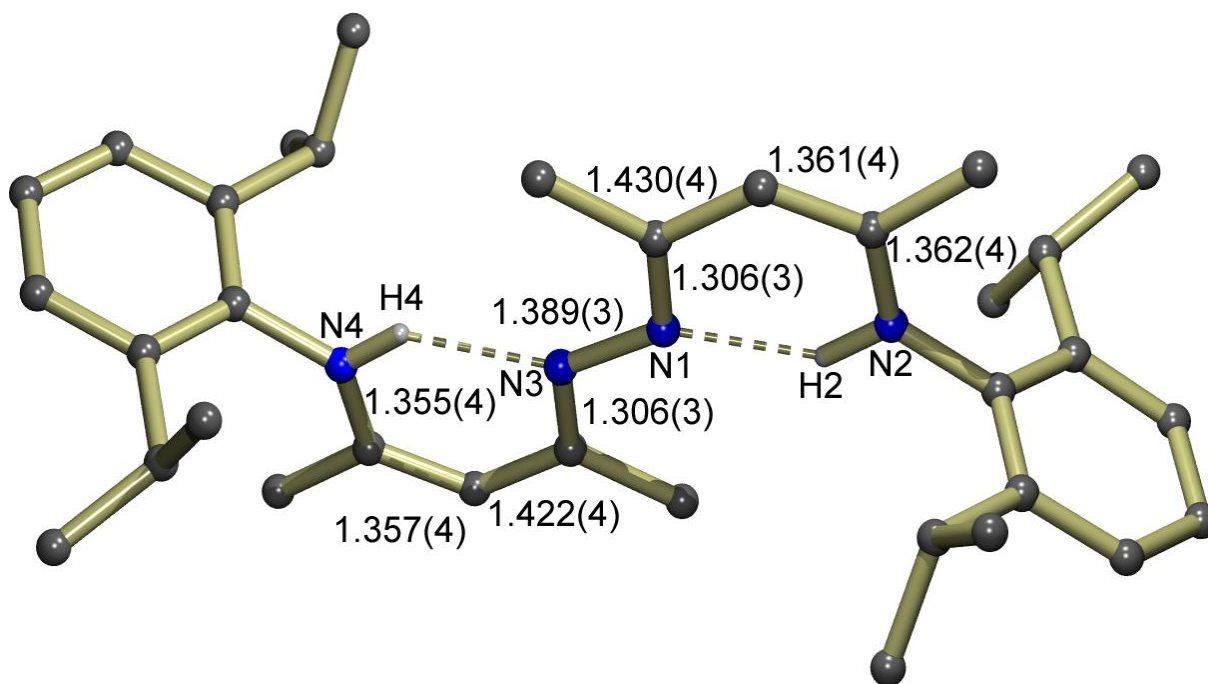
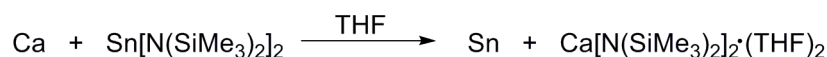


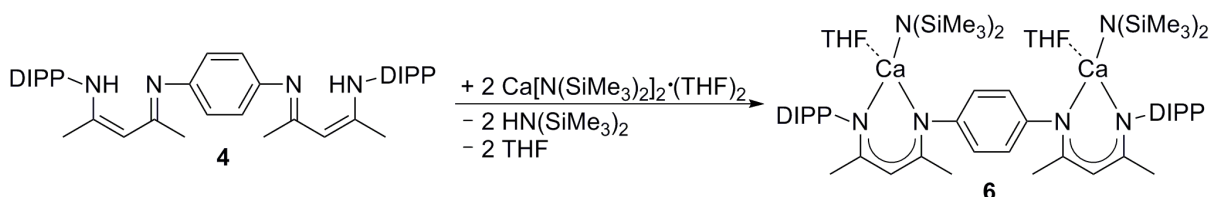
Abb. 2.5: Kristallstruktur von NN-H_2 . Zur besseren Übersicht sind mit Ausnahme der NH-Wasserstoffatome H2 und H4 keine H-Atome gezeigt. Die C-C- und C-N-Bindungsabstände sind in Å angegeben. Für die $\text{N-H}\cdots\text{N}'$ -Bindungsgeometrie wurden die folgenden Durchschnittswerte ermittelt: $\text{N}\cdots\text{N}'$ 2.652(3) Å, N-H 0.89(3) Å, $\text{H}\cdots\text{N}'$ 1.91(3) Å, $\text{N-H}\cdots\text{N}'$ 140(2)°.

2.3 Bimetallische Calcium-Komplexe

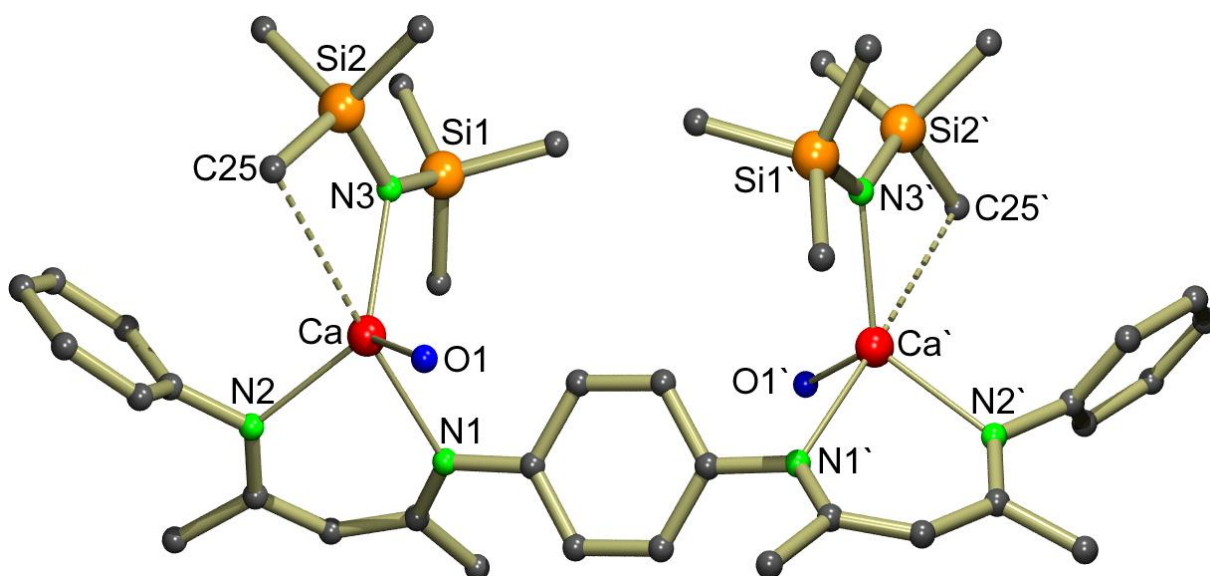
Infolge der leichten Synthese und bequemen Handhabung findet der homoleptische Ca-Komplex $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ vor allem zur Darstellung von Ca-Komplexen via Transaminierung vielseitig Anwendung.¹⁵ $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ kann durch Transmetallierung von $\text{Sn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit elementarem Calcium in hohen Ausbeuten dargestellt werden (Abb. 2.6). Mit einem $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert des Hexamethyldisilazans ($\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$) von 25.8¹⁶ können acidere Verbindungen, wie z. B. β -Diketiminat-Liganden, mühelos deprotoniert werden.

**Abb. 2.6:** Synthese von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Die zweifache Deprotonierung von PARA- H_2 (**4**) mit einem Überschuss von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ergab in Benzol bei 70 °C den heteroleptischen Ca-Komplex PARA- $[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**6**) (Abb. 2.7).

**Abb. 2.7:** Synthese von PARA- $[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**6**).

Der bimetallische Ca-Komplex **6** ist in Benzol stabil gegenüber Ligandenaustausch-Reaktionen und das Schlenk-Gleichgewicht liegt vollständig auf der heteroleptischen Seite. Durch langsames Abkühlen einer benzolischen Lösung auf 5 °C konnte **6** kristallin erhalten werden. PARA- $[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ kristallisiert als ein Molekül mit kristallographischer C_2 -Symmetrie (Abb. 2.8, Tabelle 2.1).

**Abb. 2.8:** Kristallstruktur von **6**. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt. Agostische Wechselwirkungen werden gestrichelt dargestellt.

Jedes Ca^{2+} -Ion ist an eine β -Diketiminat-Einheit, einen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ und THF-Liganden gebunden. Die verzerrte tetraedrische Koordinationssphäre wird durch eine

agostische Wechselwirkung zwischen Ca und C25 (3.315(4) Å) aufgefüllt. Dieser Befund wird durch die asymmetrische Koordination der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Liganden unterstrichen. Der Ca-N3-Si2-Winkel von $110.8(1)^\circ$ ist signifikant kleiner als der Ca-N3-Si1-Winkel von $119.8(1)^\circ$. Die Bindungslängen zum Calcium entsprechen in guter Näherung denen in dem unverbrückten, einkernigen Ca-Komplex (DIPP-nacnac) $\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$.¹⁷

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Ca-N1	2.368(2)	Ca-N2	2.356(2)	Ca-N3	2.300(2)
Ca-O1	2.362(2)	Ca...C25	3.315(4)	Ca...Ca'	7.841(2)

Zur Untersuchung eines Effektes einer unterschiedlichen initiierenden Gruppe wurde die Umsetzung von $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit Isopropanol vorgenommen. Diese führte zur Bildung von unterschiedlichen Spezies. Als Hauptprodukt konnte der homoleptische Ca-Komplex $(\text{PARA-Ca})_2$ identifiziert werden.

Deprotonierung von META-H_2 (**3**) mit zwei Äquivalenten $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ergab sowohl in Benzol als auch THF eine Mischung aus der heteroleptischen $\text{META}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ - und der homoleptischen $(\text{META-Ca})_2$ -Verbindung (**7**). **7** konnte durch Umsetzung von **3** mit einem Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ in kristalliner Reinheit dargestellt werden (Abb. 2.9).

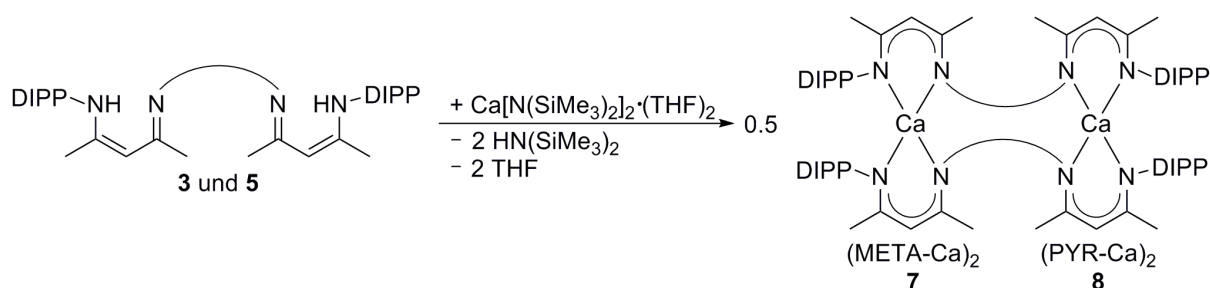


Abb. 2.9: Synthese der homoleptischen Ca-Verbindungen **7** und **8**.

$(\text{META-Ca})_2$ kristallisiert als ein kristallographisches, C_2 -symmetrisches Dimer aus (Abb. 2.10, Tabelle 2.2). Die Ca^{2+} -Ionen sind vierfach durch zwei N,N-chelatisierende β -Diketiminat-Einheiten koordiniert. Dabei binden die β -Diketiminat-Einheiten in unterschiedlicher Weise. Der N1,N2-Ligand bindet *face-on* zum Calcium und erlaubt so einen Kontakt zum Kohlenstoffatom C3 (2.841(5) Å), das auf Grund der Ladungsdelokalisierung signifikant negativ geladen ist. Der N3,N4-Ligand bindet *edge-on* zum

Ca^{2+} , das in der NCCCN-Ebene liegt. Die unterschiedliche Koordination der β -Diketiminat-Einheiten beeinflusst weder die Ca-N-Bindungslängen noch die Geometrie des NCCCN-Gerüsts.

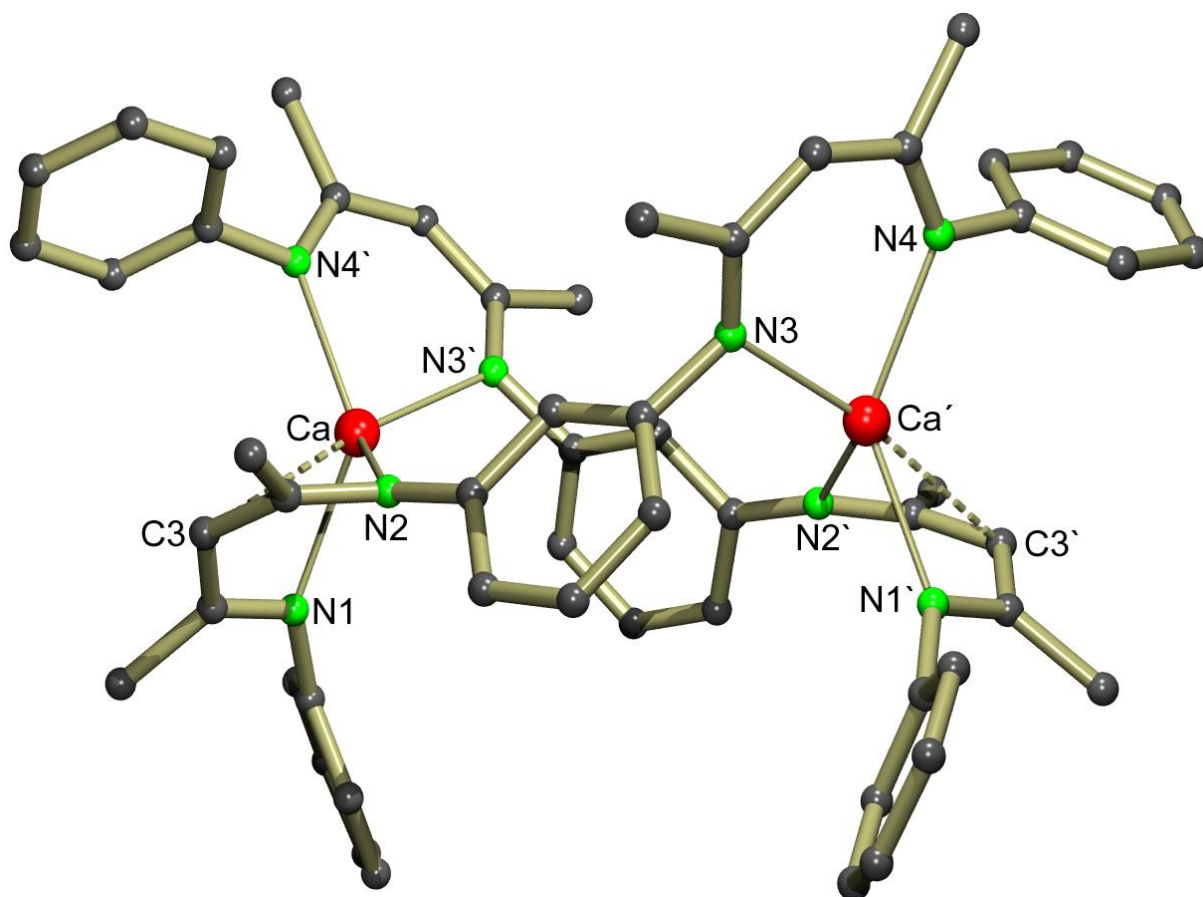


Abb. 2.10: Kristallstruktur von **7**. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *iPr*-Substituenten gezeigt. Agostische Wechselwirkungen werden gestrichelt dargestellt.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für **7**.

Ca-N1	2.326(3)	Ca-N2	2.302(3)	Ca-N3'	2.300(3)
Ca-N4'	2.366(3)	Ca...C3	2.841(5)	Ca...Ca'	7.017(2)

Für die Umsetzung von PYR-H_2 mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ konnte ausschließlich die Bildung der homoleptischen Ca-Verbindung **8** beobachtet werden (Abb. 2.9). Das Schlenk-Gleichgewicht liegt vollständig auf der homoleptischen Seite. **8** konnte in 67 %-iger kristalliner Reinheit isoliert werden.

Die Reaktion des N,N-verbrückten Liganden **2** mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ erforderte drastischere Bedingungen. In Benzol wurden bei 80 °C Reaktionszeiten von drei Tagen benötigt. Die Verwendung des polaren Lösungsmittel THF brachte keine

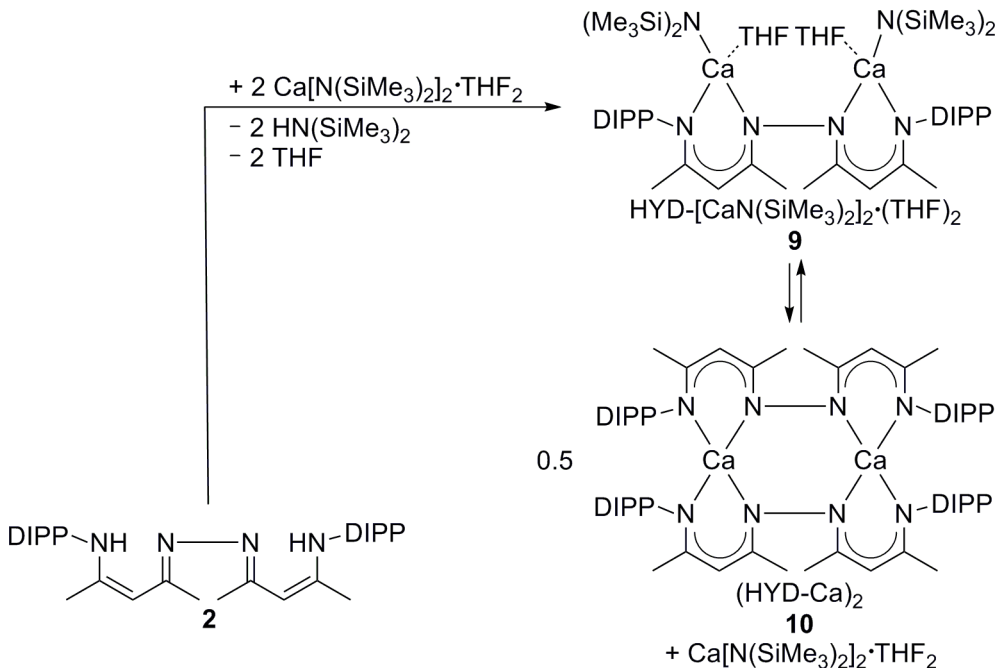


Abb. 2.11: Umsetzung von NN-H₂ mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für (HYD-Ca)₂.

Ca1-N1	2.336(5)	Ca2-N3	2.314(5)	N1-Ca1-N5	131.7(1)
Ca1-N2	2.365(5)	Ca2-N4	2.390(5)	N2-Ca1-N6	99.0(1)
Ca1-N5	2.318(5)	Ca2-N7	2.353(5)	N3-Ca2-N7	131.7(1)
Ca1-N6	2.376(5)	Ca2-N8	2.371(5)	N4-Ca2-N8	99.0(1)

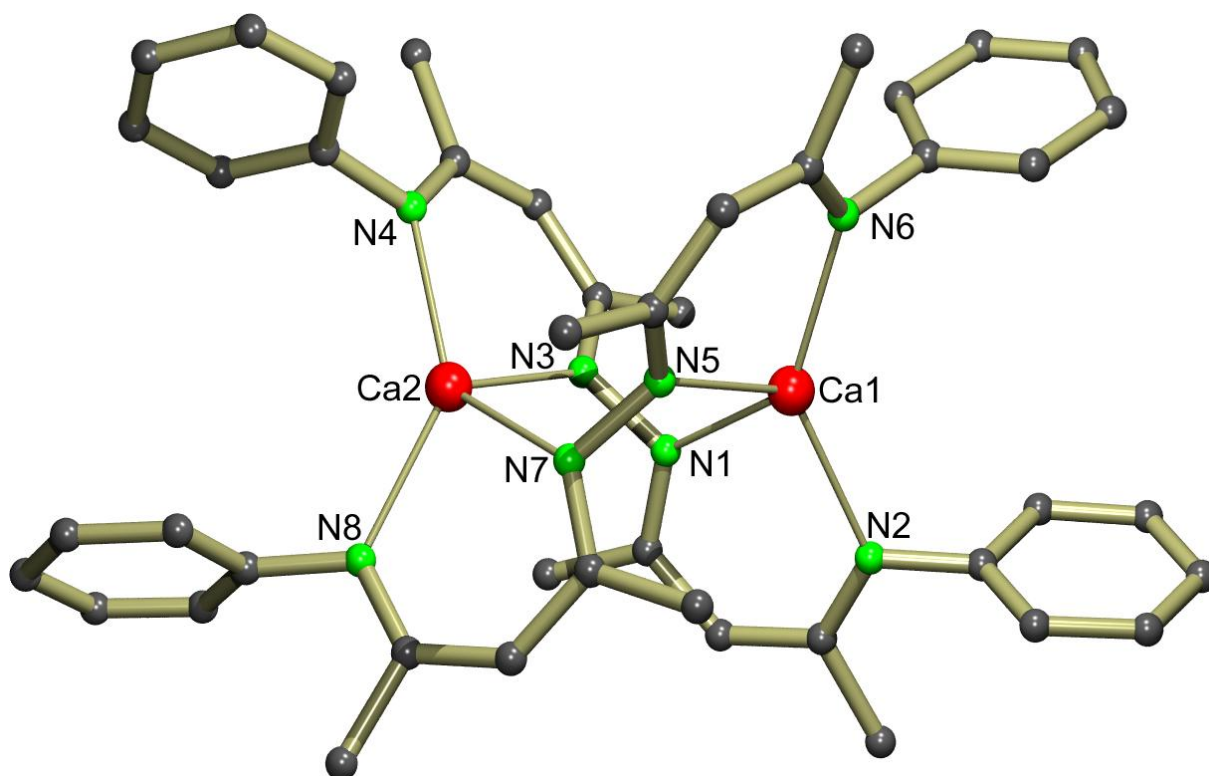


Abb. 2.12: Kristallstruktur von $(\text{HYD-Ca})_2$. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Die mononukleare Ca-Verbindung $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ wird durch Umsetzung von DIPP-nacnach mit zwei Äquivalenten $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ und einem Äquivalent CaI_2 in THF erhalten,¹⁷ da die Reaktion des monoprotonischen Liganden DIPP-nacnach mit $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ infolge von Ligandenaustausch-Reaktionen ebenfalls zu verschiedenen Produkten führt. Analog zu dieser Prozedur ermöglichte die Reaktion von NN- K_2 (**11**) mit jeweils zwei Äquivalenten CaI_2 und $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF die Isolierung der heteroleptischen Ca-Verbindung $\text{HYD}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ in 37 %-iger kristalliner Ausbeute (Abb. 2.13). ^1H NMR-Studien zeigten, dass **9** instabil in Benzol gegenüber dem Schlenk-Gleichgewicht ist und zu einem Drittel in die homoleptischen Verbindungen $[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ und $(\text{HYD-Ca})_2$ (**10**) zerfällt.

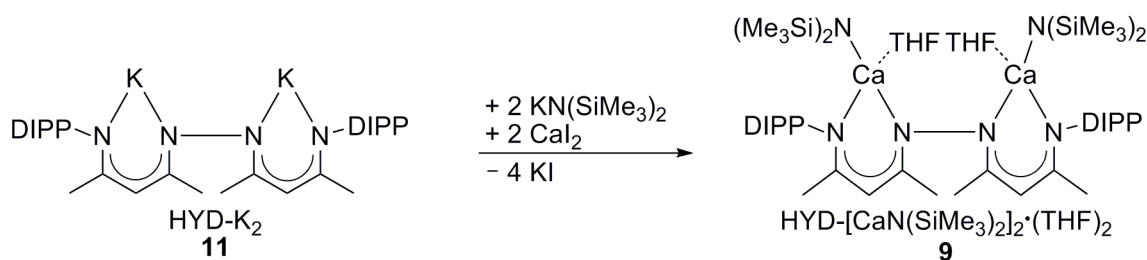


Abb. 2.13: Synthese von **9**.

Die Kristallstruktur von **9** zeigt einen zentrosymmetrischen Komplex (Abb. 2.14, Tabelle 2.4).

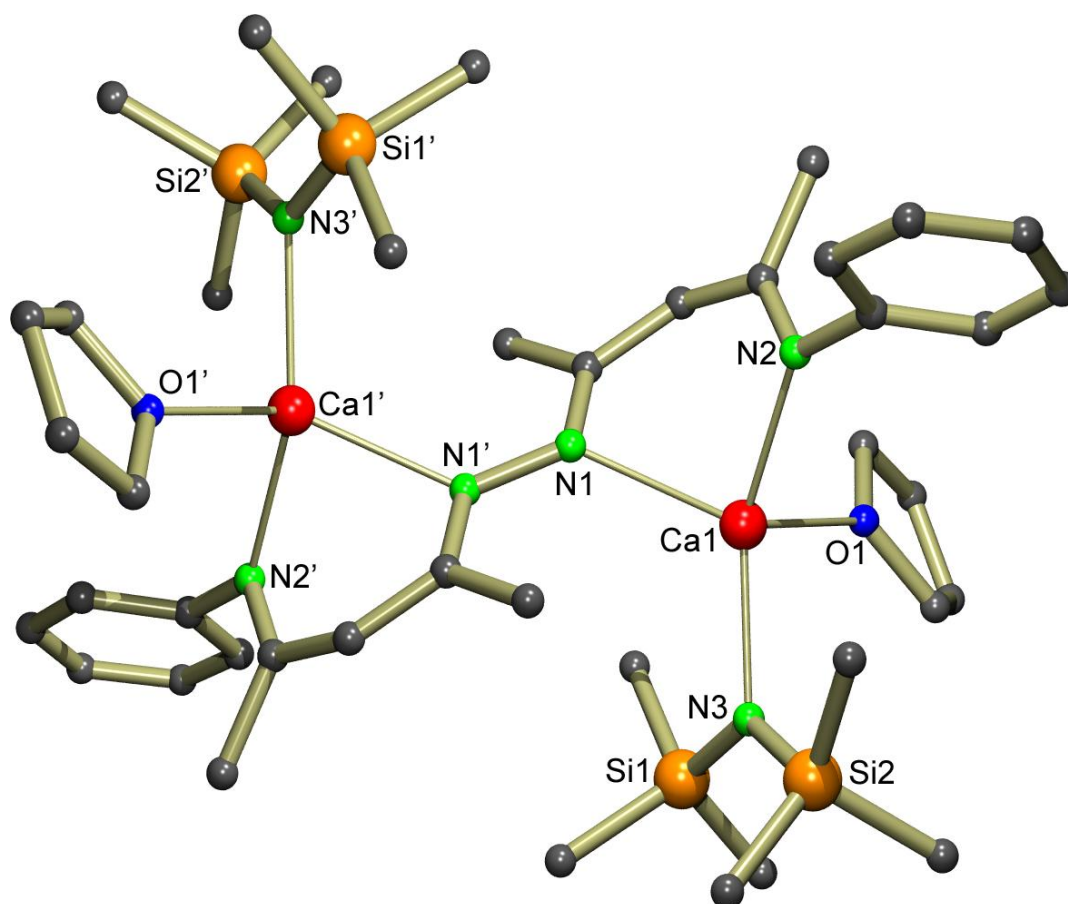


Abb. 2.14: Kristallstruktur von **9**. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $\text{HYD}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Ca1-N1	2.369(2)	Ca1-N2	2.366(2)	Ca1-N3	2.296(2)
N1-Ca1-N2	82.6(1)	N1-Ca1-N3	113.9(1)	N2-Ca1-N3	140.7(1)
N1-Ca1-O1	131.7(1)	N2-Ca1-O1	99.0(1)	N3-Ca1-O1	95.3(1)

Die N-N-Bindung bildet das Inversionszentrum und erklärt die Coplanarität, sowie *trans*-Orientierung der β -Diketiminat-Einheiten. Es ist anzunehmen, dass diese bevorzugt eingenommen wird, um eine Abstoßung der beiden Methyl-Gruppen des Ligandenrückgrats zu verhindern. Die Calciumionen sind beträchtlich außerhalb der β -Diketiminat-Ebene gebunden: der durchschnittliche C(H)-C(Me)-N-Ca-Torsionswinkel beträgt $34.8(1)^\circ$. Dieses Strukturmerkmal wurde ebenfalls in dem mononuklearen Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ beobachtet. Jedoch

beträgt der durchschnittliche Torsionswinkel in dem monometallischen Ca-Komplex $26.5(1)^\circ$.¹⁷ Für die Ca...Ca'-Entfernung wird ein Wert von $5.829(1)$ Å gemessen.

2.4 Bimetallische Magnesium-Komplexe

Analog zur Ca-Chemie wurden die verbrückten Bis(β -Diketiminat)-Liganden mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ umgesetzt (Abb. 2.15). Die Umsetzungen erforderten sowohl längere Reaktionszeiten als auch geringfügig höhere Reaktionstemperaturen. Im Falle der phenylenverbrückten Liganden **3-5** konnten die gewünschten heteroleptischen, bimetallichen Komplexe **12-14** isoliert werden.

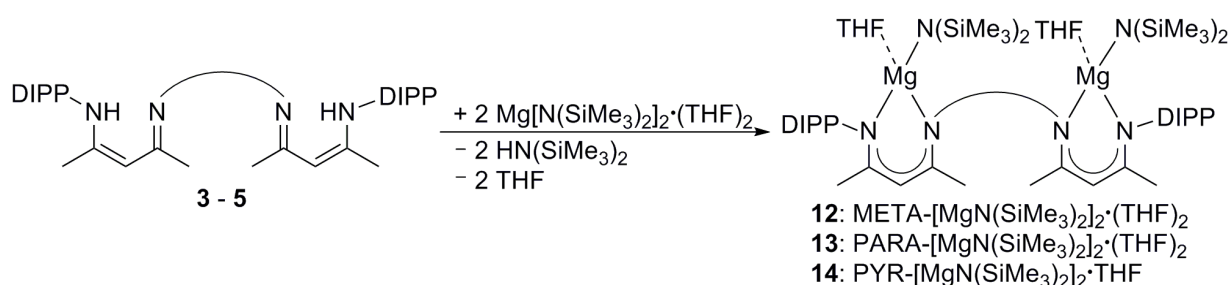


Abb. 2.15: Darstellung der heteroleptischen, bimetallichen Mg-Komplexe **12-14**.

Die beiden Mg-Komplexe **13** (Abb. 2.16, Tabelle 2.5) und **14** (Abb. 2.17, Tabelle 2.6) konnten kristallin erhalten werden. PARA- $[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ kristallisiert als ein kristallographisch zentrosymmetrischer Komplex. Der vergleichbare einkernige Komplex (DIPP-nacnac) $\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde als THF-freie Verbindung erhalten.¹⁸ Die Koordinationszahl der Magnesiumionen beträgt im bimetallichen Komplex **13** dagegen vier. Mg^{2+} ist an einer β -Diketiminat-Einheit, einen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$, sowie an einen zusätzlichen THF-Liganden gebunden. Die Koordinationssphäre des tetrakoordinierten Magnesiums kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Es gibt keine Hinweise auf zusätzliche agostische Wechselwirkungen. Die Bindungsabstände zum Magnesium sind gut vergleichbar mit einem ähnlichen Mg-Komplex, in dem THF als Ligand gebunden ist: (DIPP-nacnac) $\text{MgN}(\text{iPr})_2 \cdot \text{THF}$.^{3f}

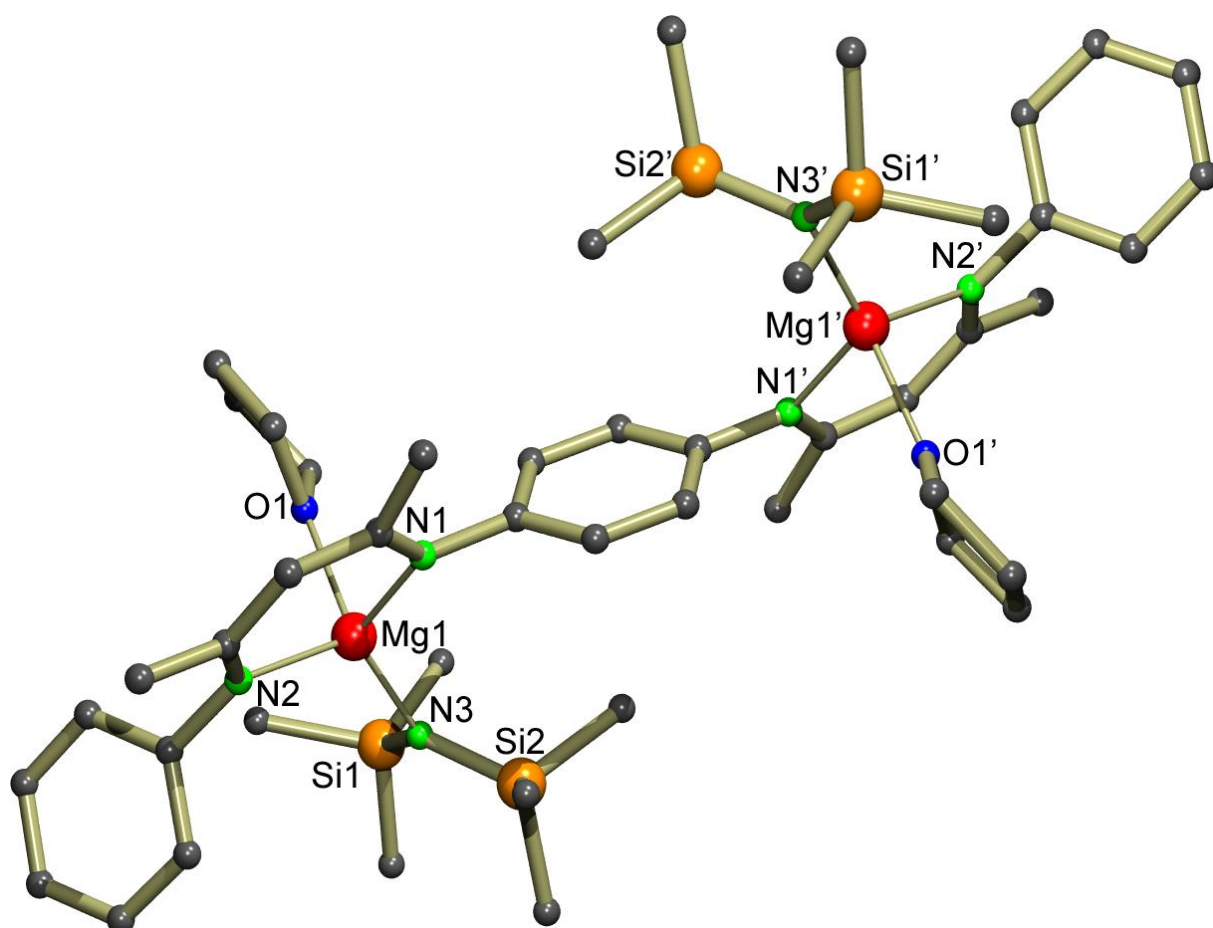


Abb. 2.16: Kristallstruktur von $\text{PARA-}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $\text{PARA-}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Mg1-N1	2.076(2)	Mg1-N2	2.078(2)	Mg1-N3	2.009(2)
Mg1-O1	2.009(1)	Mg1...Mg1'	8.496(1)		

$\text{PYR-}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ kristallisiert als symmetrielooser Komplex aus. Interessanterweise beinhaltet die Koordinationssphäre von Mg2 im Gegensatz zu Mg1 kein THF-Molekül. Die Koordinationssphäre von Mg2 kann wie in dem unverbrückten Mg-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁸ als verzerrt bipyramidal beschrieben werden, während das vierfach koordinierte Mg1 eine verzerrt tetraedrische Umgebung besitzt. Es gibt keine Anzeichen auf kurze Abstände zwischen dem Stickstoffatom der Pyridylenbrücke und den Magnesiumionen. Die Bindungslängen zu Mg2 sind gut vergleichbar mit den Abständen im unverbrückten Mg-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$.¹⁸ Die Bindungslängen zu Mg1 wiederum ähneln denen im Mg-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{iPr})_2 \cdot \text{THF}$.^{3f} Die Koordinationssphäre des dreifach koordinierten Mg2-Ions beeinflusst die Geometrie des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Liganden: Der Si3-N7-Si4-Winkel

von $133.4(2)^\circ$ ist wesentlich größer als der im zweiten Amid-Liganden ($\text{Si1-N6-Si2} = 120.8(2)^\circ$). Daraus resultieren kurze $\text{Me}\cdots\text{Mg}^{2+}$ -Abstände, die als schwache agostische Wechselwirkungen betrachtet werden können. Der einkernige Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ zeigt hingegen eine asymmetrische $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Mg}$ -Koordination und besitzt lediglich eine kurze, agostische $\text{Me}\cdots\text{Mg}^{2+}$ -Wechselwirkung (2.887 \AA).

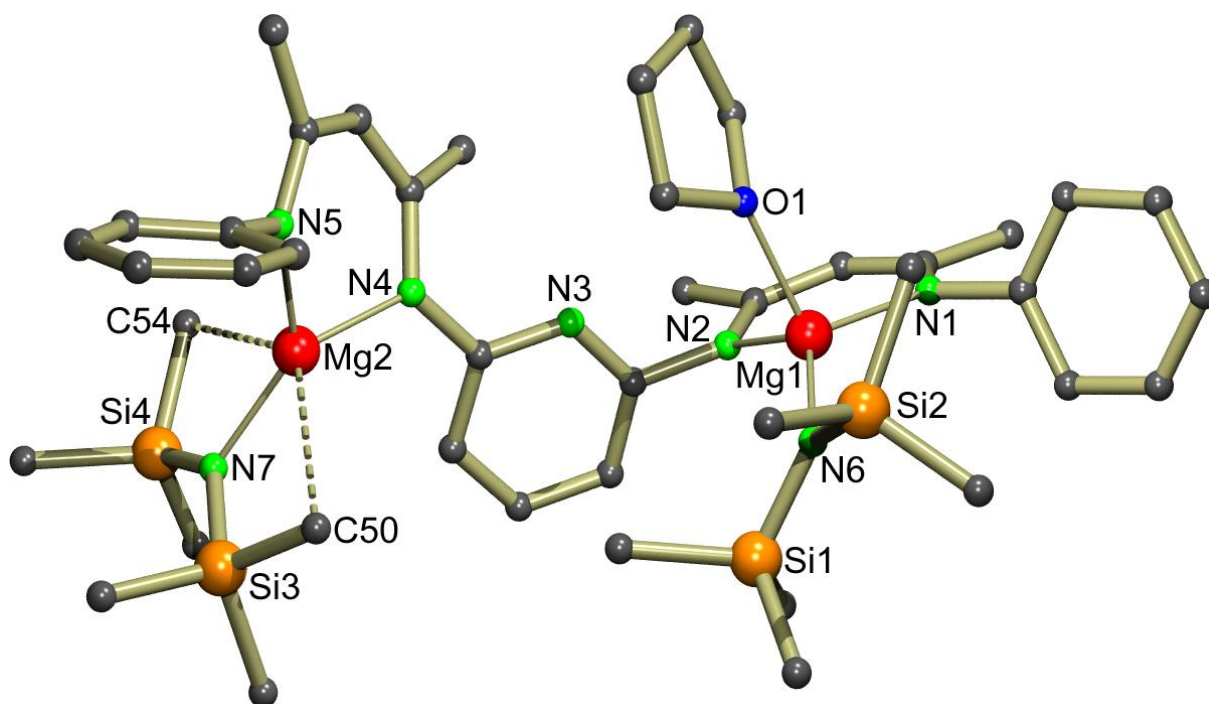
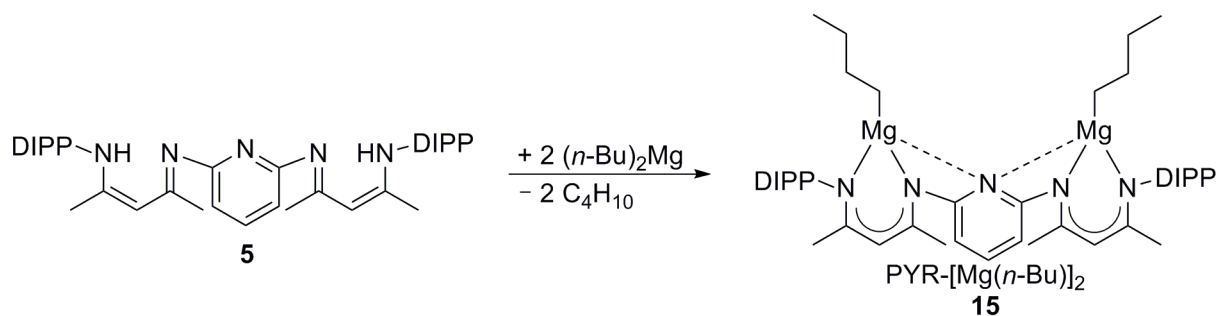


Abb. 2.17: Kristallstruktur von $\text{PYR}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt. Agostische Wechselwirkungen werden gestrichelt dargestellt.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen (\AA) für $\text{PYR}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$.

Mg1-N1	2.082(2)	Mg1-N2	2.074(3)	Mg1-N6	2.001(3)	Mg1-O1	2.055(2)
Mg2-N4	2.013(3)	Mg2-N5	2.021(3)	Mg2-N7	1.952(3)	Mg2 \cdots C50	2.937(5)
Mg2 \cdots C54	3.064(4)	Mg1 \cdots Mg2	7.105(1)				

Um den Einfluss der initiierenden Gruppe zu studieren, wurde das Reaktionsverhalten von PYR-H_2 gegenüber $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ untersucht (Abb. 2.18). Die Deprotonierung verläuft sehr rasch und ist bereits eine Stunde nach Zugabe von $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ beendet.

Abb. 2.18: Synthese von **15**.

PYR-[Mg(*n*-Bu)]₂ kristallisiert aus Hexan in gelben Rhomben aus. Die Kristallstruktur von **15** zeigt einen zentrosymmetrischen, heteroleptischen Komplex (Abb. 2.19, Tabelle 2.7).

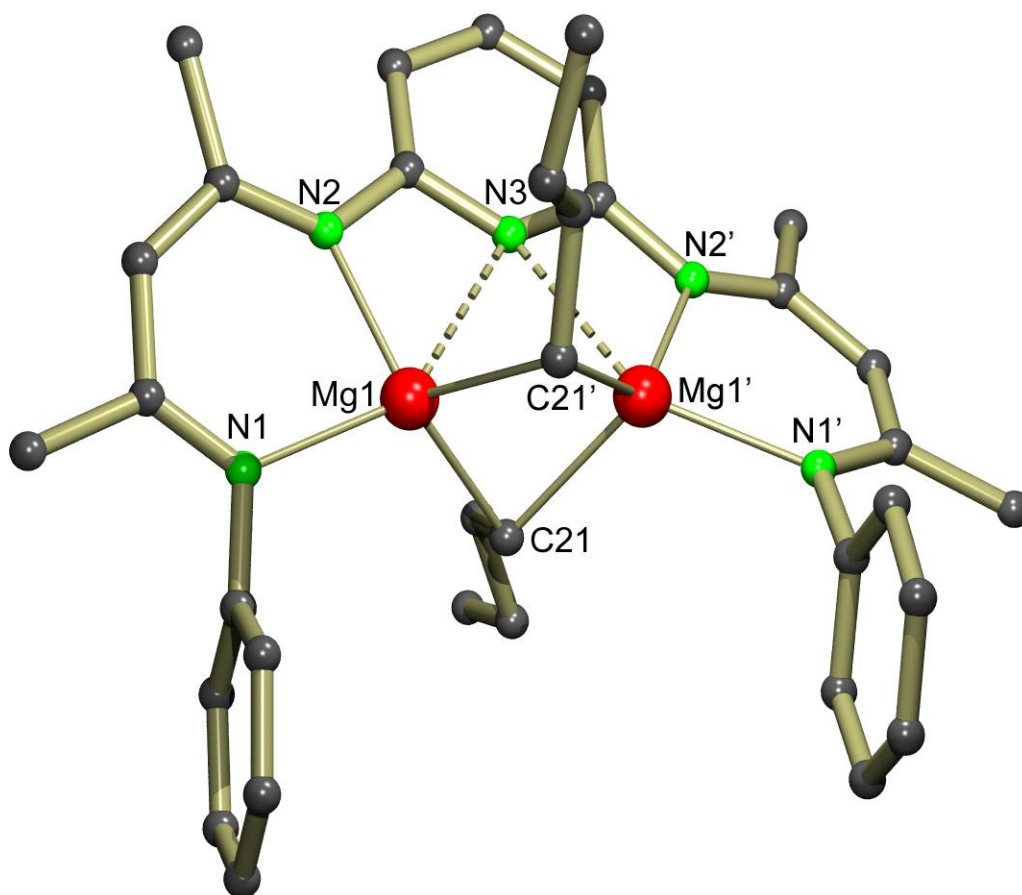


Abb. 2.19: Kristallstruktur von PYR-[Mg(*n*-Bu)]₂. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt. Agostische Wechselwirkungen werden gestrichelt dargestellt.

Dabei verbrücken beide Butyl-Gruppen zwischen den Magnesiumionen. Des Weiteren koordiniert der Pyridyl-Stickstoff zu beiden Mg²⁺ und erklärt den Umstand, dass die NCN-Winkel (109.8(2)°) stark verkleinert sind. Erstaunlicherweise stehen die Ebenen der β-Diketiminat-Liganden annähernd coplanar zur Ebene des Pyridyl-

rings und weichen lediglich um $18.8(2)^\circ$ von dieser ab. Die durchschnittlichen Mg...N- und Mg...C-Abstände von $2.084(3)$ Å bzw. $2.233(3)$ Å stehen in einer guten Näherung zu denen in dem dimeren *n*-Butyl verbrückten Mg-Komplex [(DIPP-nacnac)Mg(μ - η^1 -Bu)]₂ ($2.050(2)$ und $2.252(3)$ Å).¹⁹ Der Mg...Mg-Abstand von $2.631(2)$ Å ist nach unserem Wissen der kleinste je beobachtete Mg...Mg-Abstand. Dieser Umstand kann durch die Wechselwirkung zwischen N3 und den beiden Magnesiumionen, sowie der verbrückenden Natur der *n*-Butyl-Gruppen erklärt werden. Der Mg...Mg-Abstand in dem dimeren *n*-Butyl verbrückten Mg-Komplex [(DIPP-nacnac)Mg(μ - η^1 -Bu)]₂ beträgt $2.725(2)$ Å. Ebenso wird für den kovalenten Mg-Mg-Bindungsabstand in der neulich publizierte subvalenten Magnesium(I)-Verbindung (DIPP-nacnac)Mg-Mg(DIPP-nacnac) ein längerer Abstand von $2.846(1)$ Å gefunden.²⁰

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für PYR-[Mg(*n*-Bu)]₂.

Mg-N1	$2.114(3)$	Mg-N2	$2.053(2)$	Mg-C21	$2.233(3)$
Mg...N3	$2.459(2)$	Mg1...Mg1'	$2.631(2)$		

Dagegen verläuft die Reaktion von NN-H₂ mit Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ auch bei höheren Temperaturen sehr langsam. Nach drei Tagen bei 70°C in Benzol konnte eine 15 %-ige Monodeprotonierung des Liganden beobachtet werden. Dieses Reaktionsverhalten steht in einem scharfen Gegensatz zur Reaktivität des unverbrückten β -Diketiminat-Liganden DIPP-nacnacH. Die Umsetzung des monoprotonischen Liganden mit Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ verläuft vollständig bei 80°C in Toluol über Nacht.^{3c} Bemerkenswerterweise sollte infolge der ausgedehnten Konjugation der C=C und C=N Bindungen in **2** die Deprotonierung jedoch erleichtert sein. Die Reaktionsträgheit von **2** wird mit einer erhöhten sterischen Abschirmung der aciden N-H Protonen begründet.

Eine zweifache Deprotonierung von NN-H₂ gelingt durch Reaktion mit der starken Base (*n*-Bu)₂Mg. In Abhängigkeit der Reihenfolge der Zugabe der Edukte zueinander können sowohl die homoleptische Mg-Verbindung (HYD-Mg)₂ (**16**), als auch der heteroleptische Mg-Komplex (**17**) dargestellt werden (Abb. 2.20).

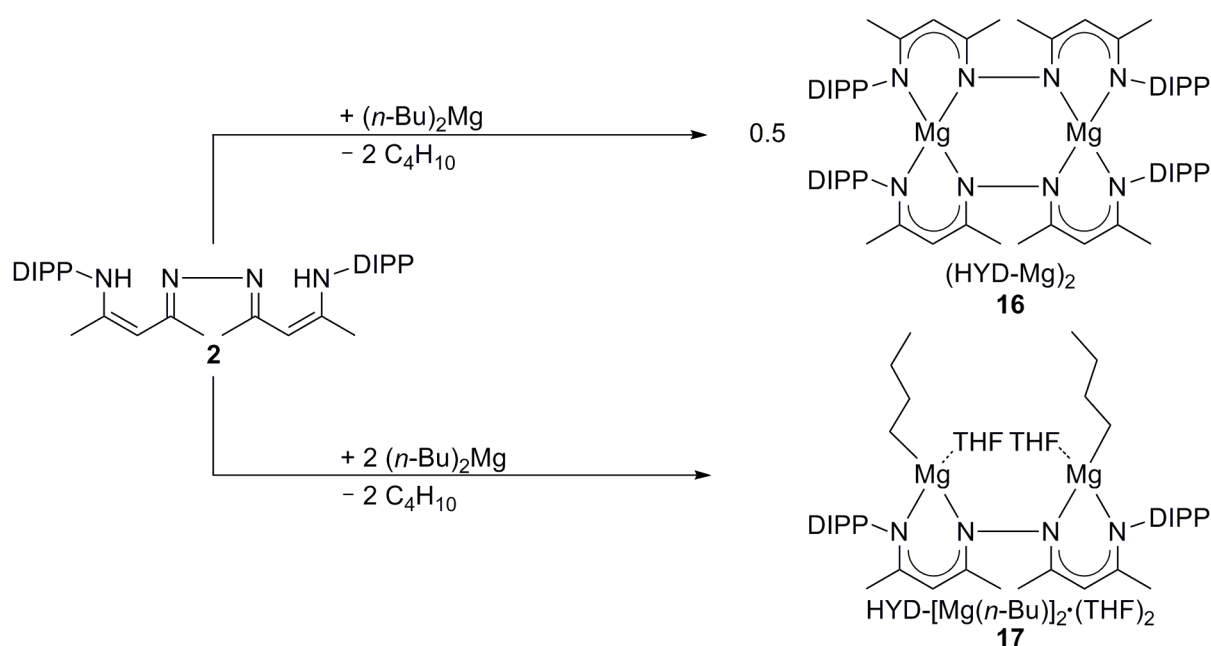


Abb. 2.20: Synthese von $(\text{HYD-Mg})_2$ und $\text{HYD-[Mg}(n\text{-Bu})_2]_2(\text{THF})_2$.

Die Kristallstruktur von **17** zeigt einen C_2 -symmetrischen, heteroleptischen Komplex (Abb. 2.21, Tabelle 2.8).

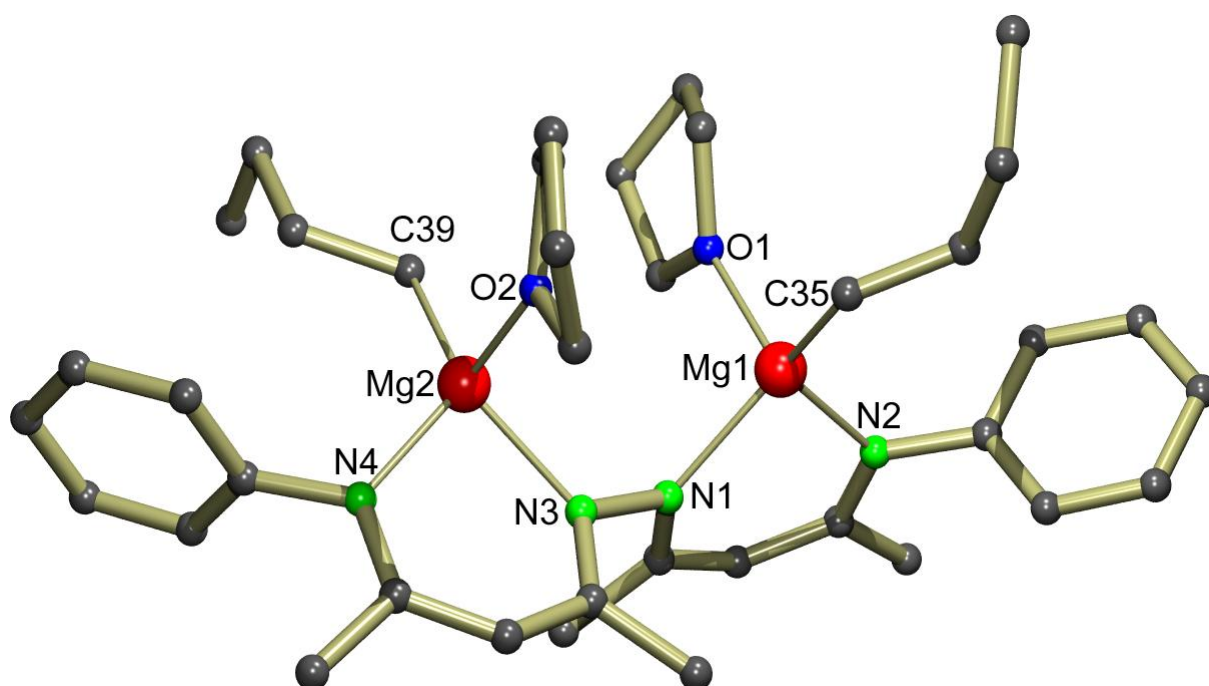


Abb. 2.21: Kristallstruktur von **17**. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Um einer sterischen Abstoßung der beiden Butyl-Gruppen zu entgehen, sind diese terminal angeordnet. Die beiden β -Diketiminat-Einheiten stehen nahezu senkrecht

zueinander. Der Winkel zwischen den beiden NCCCN-Ebenen beträgt $86.8(1)^\circ$. Dieser Umstand erklärt den kurzen $\text{Mg1}\cdots\text{Mg2}$ -Abstand von $4.024(3)$ Å. Der N-N-Abstand misst $1.449(3)$ Å. Die durchschnittlichen $\text{Mg}\cdots\text{N}$ -Abstände von $2.063(2)$ Å stimmen gut mit denen im dimeren Mg-Komplex $[(\text{DIPP-nacnac})\text{Mg}(\mu\text{-}\eta^1\text{-Bu})]_2$ ($2.050(2)$ Å)¹⁹ und dem bimetallichen Mg-Komplex $\text{PYR}[\text{Mg}(\text{n-Bu})]_2$ (**5**) überein. Es werden relativ kurze $\text{Mg}\cdots\text{C}$ -Abstände ($2.122(4)$ Å) in **17** gefunden. Im Vergleich dazu messen die $\text{Mg}\cdots\text{C}$ -Abstände im bimetallichen Komplex **5**, in denen die Butyl-Gruppen beide Mg-Ionen überbrücken, $2.252(3)$ Å.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $\text{HYD}[\text{Mg}(\text{n-Bu})]_2$.

Mg1-N1	2.068(2)	Mg1-N2	2.067(2)	Mg1-O1	2.060(2)
Mg1-C35	2.116(4)	Mg2-N3	2.064(2)	Mg2-N4	2.064(2)
Mg2-O2	2.060(2)	Mg2-C39	2.127(3)	Mg1 \cdots Mg2	4.024(3)

2.5 Bimetallische Zink-Komplexe

Die Reaktion der Liganden **3-5** mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ergab in allen Fällen die heteroleptischen, zweikernigen Zink-Verbindungen **18-20** (Abb. 2.22).

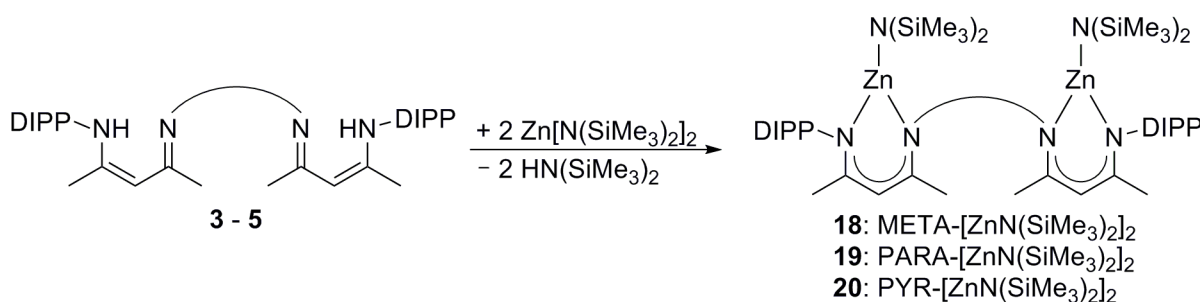


Abb. 2.22: Synthese der Zinkamid-Komplexe **18-20**.

18 und **19** wurden kristallographisch untersucht. $\text{META}[\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ kristallisiert mit einer nicht-kristallographischen, ungefähren C_2 -Symmetrie (Abb. 2.23, Tabelle 2.9). Die dreifach koordinierten Zinkatome sind entgegengesetzt angeordnet. Sowohl die Koordinationssphäre als auch die Bindungslängen der Zinkatome sind gut vergleichbar mit denen in dem einkernigen, heteroleptischen Zn-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2$.^{5c}

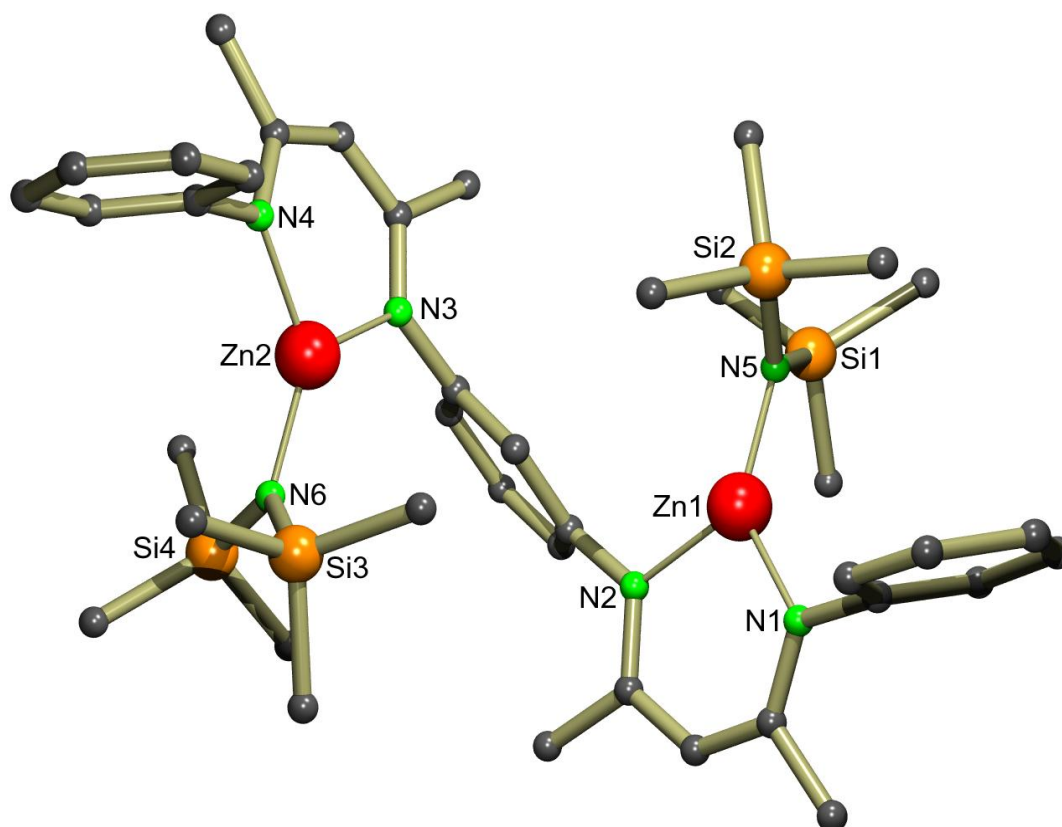


Abb. 2.23: Kristallstruktur von META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂.

Zn1-N1	1.905(2)	Zn1-N2	1.964(5)	Zn1-N5	1.898(4)	Zn2-N3	1.949(5)
Zn2-N4	1.946(5)	Zn2-N6	1.878(4)	Zn1...Zn2	6.098(2)		

PARA-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ kristallisiert als Komplex mit ungefährender, nicht-kristallographischer C₂-Symmetrie (Abb. 2.24, Tabelle 2.10). Die dreifach koordinierten Zinkatome befinden sich auf der entgegengesetzten Seite der verbrückenden Einheit. Die Koordinationssphäre und die Bindungsabstände zu den Zinkatomen sind gut vergleichbar mit denen in META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂. Lediglich der längere Zn...Zn-Abstand von 8.173(2) Å im Vergleich zu **18** (6.098(2) Å) ist hervorzuheben.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für PARA-[ZnN(SiMe₃)₂]₂.

Zn1-N1	1.947(2)	Zn1-N2	1.952(2)	Zn1-N5	1.882(3)	Zn2-N3	1.945(2)
Zn2-N4	1.949(2)	Zn2-N6	1.887(2)	Zn1...Zn2	8.173(2)		

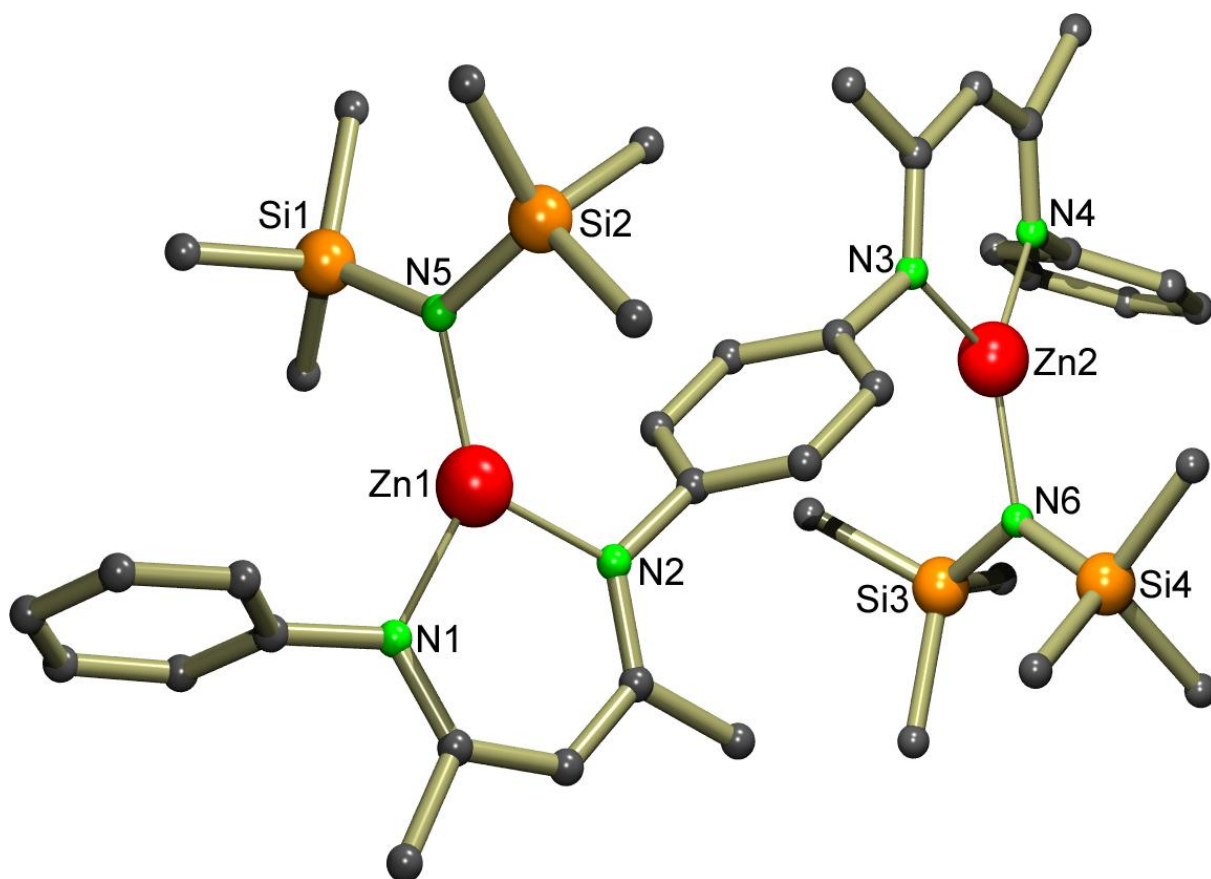


Abb. 2.24: Kristallstruktur von PARA-[ZnN(SiMe₃)₂]₂. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Die Reaktion von NN-H₂ mit Zn[N(SiMe₃)₂]₂ in einem Verhältnis von 1:2 verläuft dagegen äußerst langsam. Refluxieren einer toluolischen Lösung führte nach zwei Tagen zu einer unvollständigen Monodeprotonierung des Liganden. Eine zweifache Deprotonierung konnte nicht beobachtet werden.

Mit Et₂Zn konnten alle vier Liganden (**2-5**) zur Reaktion gebracht werden. Die heteroleptischen Komplexe **21-24** (Abb. 2.25) konnten quantitativ isoliert werden.

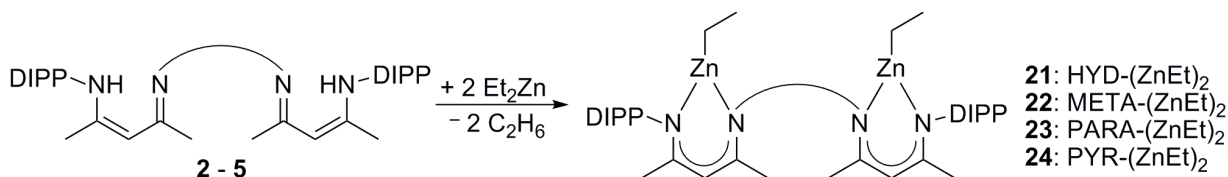


Abb. 2.25: Umsetzung von **2-5** mit Et₂Zn.

Die Umsetzung von NN-H₂ mit Et₂Zn verlief erneut wesentlich langsamer als für die phenylenverbrückten Liganden. Während die Umsetzung zum NN-verbrückten Bis(β -

Diketiminat)-Zinkethyl-Komplex **21** bei 70 °C in Benzol zwei Tage benötigte, waren die Umsetzungen der Liganden **3-5** bereits nach einem Tag bei RT vollständig abgelaufen. Zur Bestimmung der Festkörperstruktur wurden die Verbindungen **21** und **24** kristallographisch untersucht. $\text{HYD}-(\text{ZnEt})_2$ kristallisiert aus Hexan in hellgelben Blöcken aus. Die Kristallstruktur kann als ungefähr C_2 -symmetrisch beschrieben werden (Abb. 2.26, Tabelle 2.11).

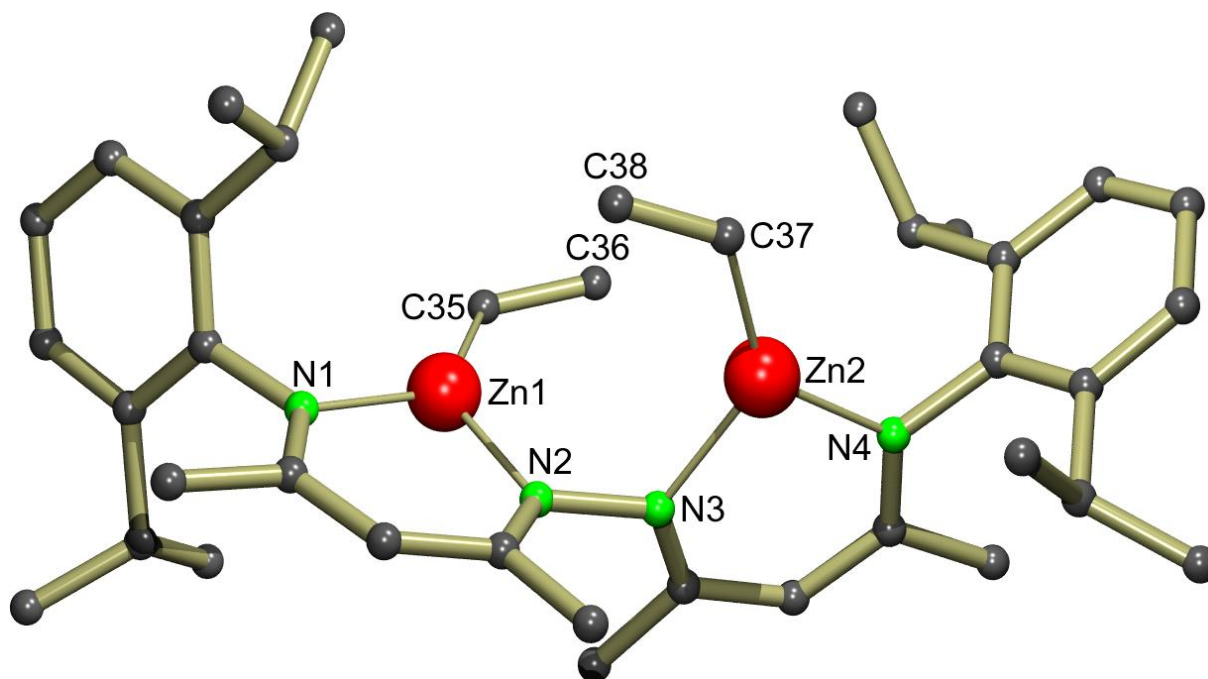


Abb. 2.26: Kristallstruktur von $\text{HYD}-(\text{ZnEt})_2$. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome gezeigt.

Um eine sterische Abstoßung zwischen den beiden Ethyl-Gruppen zu verhindern, sind diese voneinander abgewandt. Die beiden β -Diketiminat-Einheiten stehen nahezu senkrecht zueinander. Der Winkel zwischen den beiden NCCCN-Ebenen beträgt $87.1(1)^\circ$. Daher wird ein kurzer $\text{Zn1}\cdots\text{Zn2}$ -Abstand von $3.968(1) \text{ \AA}$ gefunden, während der N-N-Abstand mit $1.442(3) \text{ \AA}$ relativ groß ist. Die durchschnittlichen $\text{Zn}\cdots\text{N}$ - und $\text{Zn}\cdots\text{C}$ -Abstände ähneln denen in dem mononuklearen Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{ZnEt}$.^{3c}

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) für $\text{HYD}-(\text{ZnEt})_2$.

Zn1-N1	1.950(2)	Zn2-N3	1.968(2)	N1-Zn1-N2	95.3(1)	Zn1-C35-C36	120.7(4)
Zn1-N2	1.957(2)	Zn2-N4	1.950(2)	N3-Zn2-N4	95.2(1)	Zn2-C37-C38	123.1(5)
Zn1-C35	1.945(5)	Zn2-C37	1.939(5)	Zn1 \cdots Zn2	3.968(1)		

PYR-(ZnEt)₂ kristallisiert als ein nicht-symmetrischer Komplex, in dem der dianionische Ligand eine ungefähre nicht-kristallographische C_s-Symmetrie aufweist (Abb. 2.27, Tabelle 2.12). Die dreifach koordinierten Zinkatome befinden sich auf derselben Seite der verbrückenden Einheit. Es gibt keine Anzeichen auf eine Wechselwirkung zwischen den Zinkatomen und dem Stickstoffatom des Pyridylrings. Die Bindungsabstände zu den Zinkatomen sind gut vergleichbar mit denen im einkernigen Zink-Komplex (DIPP-nacnac)ZnEt.^{3c}

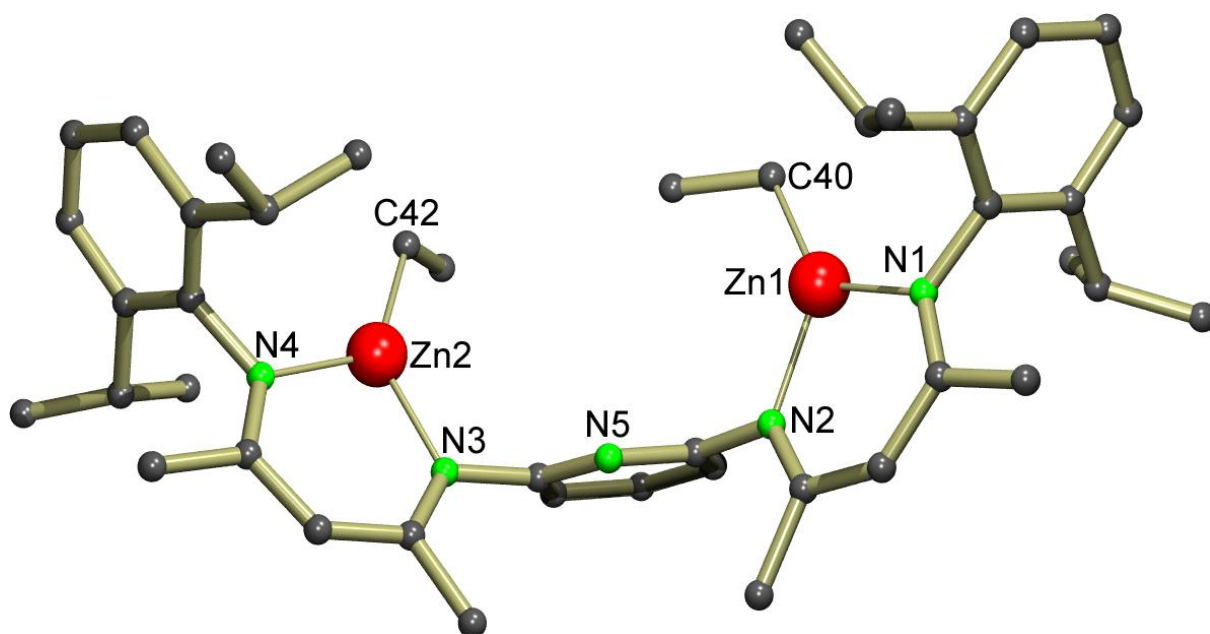


Abb. 2.27: Kristallstruktur von PYR-(ZnEt)₂. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome gezeigt.

Tabelle 2.12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für PYR-(ZnEt)₂.

Zn1-N1	1.968(2)	Zn1-N2	1.974(2)	Zn1-C40	1.955(3)	Zn2-N3	1.962(2)
Zn2-N4	1.969(2)	Zn2-C42	1.961(3)	Zn1...Zn2	6.475(1)		

In der alternierenden Copolymerisation von CHO und CO₂ setzen sich die aktiven, mononuklearen β -Diketiminat-Zink-Komplexe entweder aus einer aktiven Amid-, Alkoxid- oder Acetatgruppe zusammen. Alkylfunktionalitäten wie Ethylgruppen sind vollständig inaktiv und müssen zunächst in die entsprechenden Alkoxide oder Acetate umgewandelt werden.^{5a,c} Dabei verlaufen die Umsetzungen nicht sehr sauber und eine Protonierung des Liganden wird häufig beobachtet. Eine elegantere Methode zur Aktivierung der Ethylgruppe stellt die Reaktion mit SO₂ dar, die zu hochaktiven Ethylsulfinat-Komplexen (EtSO₂⁻) führt.²¹ Die Umsetzung der hetero-

leptischen Zinkethyl-Komplexe META-(ZnEt)₂ und PYR-(ZnEt)₂ mit SO₂ ergab die dinuklearen Zinkethylsulfinat-Komplexe **25** und **26** (Abb. 2.28), während für PARA-(ZnEt)₂ eine Mischung aus unidentifizierten Produkten erhalten wurde.

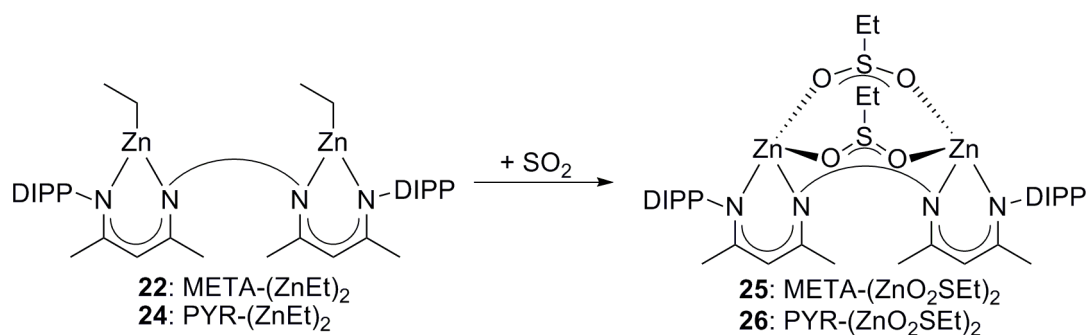


Abb. 2.28: Synthese der Zinkethylsulfinat-Komplexe **25** und **26**.

PYR-(ZnO₂SEt)₂ kristallisiert als monomerer Komplex mit ungefährer, nicht-kristallographischer C₂-Symmetrie aus (Abb. 2.29, Tabelle 2.13).

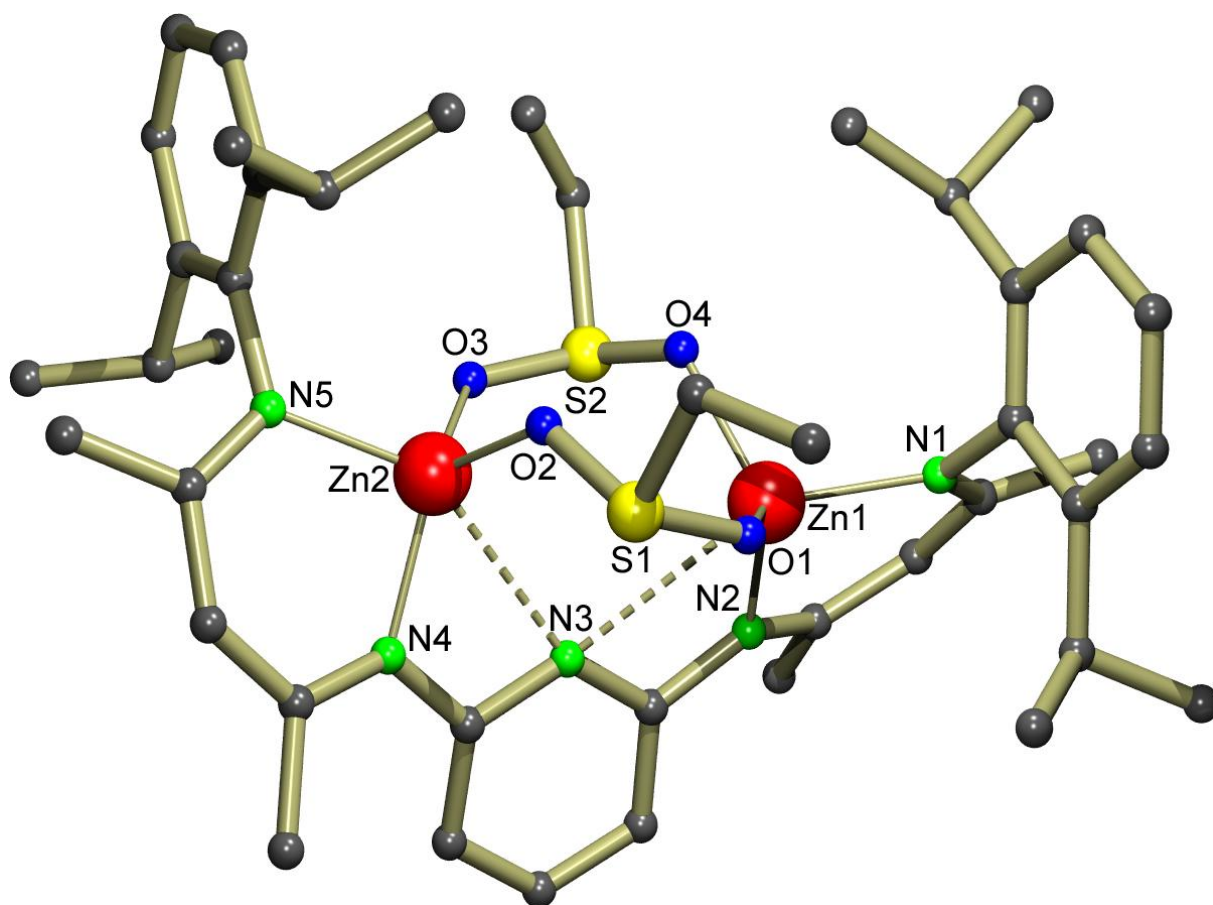


Abb. 2.29: Kristallstruktur von PYR-(ZnO₂SEt)₂. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome gezeigt.

Tabelle 2.13: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $\text{PYR}-(\text{ZnO}_2\text{SEt})_2$.

Zn1-N1	1.998(2)	Zn1-N2	1.966(3)	Zn1-O1	1.936(2)	Zn1-O4	1.986(2)
Zn1...N3	2.841(3)	Zn2-N4	1.960(3)	Zn2-N5	2.008(3)	Zn2-O2	1.971(2)
Zn2-O3	1.945(2)	Zn2...N3	2.693(3)	Zn1...Zn2	3.792(1)		

Die Zinkatome sind über beide EtSO_2^- -Liganden verbrückt und zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre. Darüber hinaus gibt es Hinweise auf zusätzliche schwache Wechselwirkungen zwischen dem Stickstoffatom der Pyridylenbrücke und den beiden Zinkatomen. Die NCCCN-Ebene der β -Diketiminat ist im Allgemeinen senkrecht zu der Ebene der verbrückenden Einheit orientiert. In der hier vorliegenden Struktur werden jedoch Winkel von $31.5(1)^\circ$ und $40.1(1)^\circ$ zwischen den beiden Ebenen beobachtet. Die Abwinklung wird durch die zusätzlichen Wechselwirkungen zwischen den Metall-Zentren und dem Pyridyl-Stickstoff N3 begründet. Die Geometrie des Liganden verursacht des Weiteren eine Abstoßung zwischen den Methyl-Substituenten des Ligandenrückgrats und der Brücke. Weiterhin unterstützen die kleinen NCN-Winkel ($\text{N2-C-N3} = 112.4(1)^\circ$ bzw. $\text{N3-C-N4} = 111.2(1)^\circ$) die Wechselwirkung zwischen den Zinkatomen und N3. Der $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ -Abstand von $3.792(1)$ Å ist beträchtlich kleiner als in dem dimeren, EtSO_2^- -verbrückten Zink-Komplex (4.98 Å). Dieser Umstand kann vermutlich ebenfalls durch die Wechselwirkung zwischen N3 und den beiden Zinkatomen erklärt werden.

2.6 CHO/ CO_2 -Copolymerisation mit bimetallic Calcium- und Magnesium-Komplexen

Die alternierende Copolymerisation von CHO mit CO_2 wurde unter Standardbedingungen, die vergleichbar zu früheren Arbeiten sind,^{5c,22} durchgeführt: Polymerisation in 3.93 g (40.0 mmol) reinem CHO bei 60°C , Metall:Monomer-Verhältnis 1:1000 (entsprechend 20 μmol eines bimetallic Katalysators), 10 bar CO_2 . Der heteroleptische Ca-Komplex $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**6**) zeigte sowohl unter Standardbedingungen als auch für größere Metall:Monomer-Verhältnisse von 1:100 bei verlängerten Reaktionszeiten (24 Stunden) eine vollständige Inaktivität in der Copolymerisation. Verschiedene Ursachen scheinen plausibel und sollen hier diskutiert werden:

- Der Zink-Komplex (DIPP-nacnac)ZnN(SiMe₃)₂-Komplex dient als Präkatalysator und ergibt erst durch Insertion von CO₂ in die (Me₃Si)₂N⁻-Bindung den polymerisationsaktiven Zink-Komplex (DIPP-nacnac)ZnOSiMe₃ (s. Kap. 1.2.3). Als Nebenprodukt entsteht O=C=N-SiMe₃.^{29c} Für die Aktivität scheint die Umlagerung der Trimethylsilylgruppe absolut essentiell zu sein. Studien zu dem inaktiven Zink-Komplex (DIPP-nacnac)ZnN(*i*Pr)₂ ergaben zwar einen CO₂-Einschub, der zur Bildung von (DIPP-nacnac)ZnO₂CN(*i*Pr)₂ führte. Die Bildung des Umlagerungsproduktes konnte jedoch nicht beobachtet werden.^{3f} Obgleich die Notwendigkeit der Umlagerung für den Ca-Komplex unklar ist, wurde überprüft, ob der heteroleptische Calcium-Komplex PARA-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ in der Lage ist, CO₂ zu insertieren und zu dem entsprechenden Komplex PARA-[CaOSiMe₃]₂·(THF)_x umzulagern. Dafür wurde durch eine benzolische Lösung von **6** zehn Minuten lang CO₂ geleitet. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte ein sauberes Produkt, dessen Signale und Intensitäten eindeutig der Verbindung PARA-[CaOSiMe₃]₂ entsprechen, in großen Mengen erhalten werden. Folglich findet die Umlagerung statt.

Diese Beobachtung steht im absoluten Einklang mit der Vermutung, dass der Zink-Komplex (DIPP-nacnac)ZnO₂CN(*i*Pr)₂ nicht über einen 1,3-Shift, der durch eine oxophile Silylgruppe (SiMe₃) wie im (DIPP-nacnac)ZnN(SiMe₃)₂-Komplex begünstigt wird, umlagern kann.

- In der Reihe der heteroleptischen β -Diketiminat-Hexamethyldisilazide ((DIPP-nacnac)M[N(SiMe₃)₂]·THF) der schweren Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba hat sich lediglich der Calciumkomplex als stabil gegenüber Dismutase und dynamischen Ligandenaustausch-Reaktionen erwiesen.²³ Dieser Mangel resultiert sicherlich aus der ansteigenden Größe der Metalle und ihrem höheren elektropositiven Charakter. Koordinationskomplexe der schweren Erdalkalimetalle stellen labile Verbindungen dar und neigen mit ansteigendem Metallradius und elektropositivem Charakter zu Ligandenaustausch-Reaktionen. Des Weiteren ist oft die Bildung von schlecht charakterisierten, oligomeren oder polymeren Verbindungen zu beobachten.²⁴ Aus diesem Grund ist häufig der Einsatz von polydentaten und/oder sterisch äußerst anspruchsvollen Liganden zur Stabilisierung vor allem kleinerer Funk-

tionalitäten wie Alkoxiden, die im Laufe der Copolymerisation gebildet werden, unumgänglich. Chisholm und Mitarbeiter beobachteten für die Polymerisation von *rac*-Lactid mit dem mononuklearen Ca-Komplex (DIPP-nacnac)Ca N(SiMe₃)₂·THF eine unzureichende, sterische Abschirmung des Ca-Ions.¹⁷ Da der sterische Anspruch des Liganden im Falle von **6** sogar kleiner als in dem mononuklearen Ca-Komplex ist, wäre es ebenso möglich, dass die Inaktivität von PARA-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ auf Ligandenaustausch-Reaktionen zurückzuführen ist. Die Umsetzung von PARA-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ mit Isopropanol, die zur Bildung von (PARA-Ca)₂ als Hauptprodukt führte, unterstreicht den Befund des unzureichenden sterischen Anspruchs des Bis(β -Diketiminat)-Liganden **4**. Daher kann angenommen werden, dass das Schlenk-Gleichgewicht die Anwendung von **6** als Initiator zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ verhindert. Untersuchungen zeigten, dass die entsprechend dem Schlenk-Gleichgewicht gebildeten Verbindungen (PARA-Ca)₂ und Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ unter Standardbedingungen vollständig inaktiv sind. Um eventuelle Probleme mit Ligandenaustausch-Reaktionen auszuschließen, wurde der an einer Festphase (dehydroxilierte Kieselsäure) immobilisierte Ca-Amid-Komplex **C** verwendet (Abb. 2.30). Auch dieser zeigte unter Standardbedingungen sogar nach verlängerten Reaktionszeiten von 24 Stunden keine Aktivität. Dieses Ergebnis belegt, dass obwohl Ligandenaustausch-Reaktionen vollständig auszuschließen sind, andere Faktoren eine Inaktivität verursachen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass im Falle immobilisierter Zink-Katalysatoren häufig geringe Aktivitäten beobachtet werden.²⁵

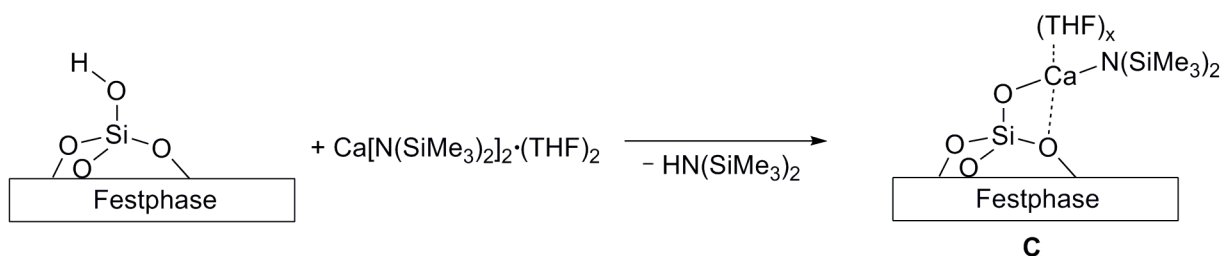


Abb. 2.30: Immobilisierter Ca-Amid-Komplex.

- Generell existieren keine Aussagen über die Eignung von Ca-Komplexen als Katalysatoren zur alternierenden Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂. An

dieser Stelle kann ebenso die prinzipielle Eignung von **6** zumindest unter den gewählten Bedingungen in Frage gestellt werden.

Alle heteroleptischen, bimetalischen Mg-Komplexe (**12-15** und **17**) wurden ebenfalls unter Standardbedingungen in der alternierenden Copolymerisation getestet. Wie auch für **6** konnten keine größeren Mengen Polymer isoliert werden. Als Ursachen für die Inaktivität sind Ligandenaustausch-Reaktionen während der Copolymerisation, sowie die generelle Eignung der bimetalischen Komplexe zu sehen. Auch der einkernige Mg-Komplex (DIPP-nacnac)MgN(SiMe₃)₂ ermöglichte keine Isolierung eines Polymers.

2.7 CHO/CO₂-Copolymerisation mit bimetalischen Zn-Komplexen

Die Eigenschaften der bimetalischen Zink-Komplexe **18-26** wurden in der Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersucht. Dabei wurden dieselben Standardbedingungen, wie in 2.6 beschrieben, verwendet. Wir entschieden uns für einen Vergleich der Copolymerisationsergebnisse der bimetalischen Zink-Katalysatoren mit dem literaturbekannten, monometallischen Zink-Komplex **D**, sowie den monometallischen Zink-Komplexen **E** und **F** (Abb. 2.31). Die asymmetrischen Katalysatoren **E** und **F** stellen vor allem für die META-verbrückten bimetalischen Zink-Komplexe infolge ihres geringeren sterischen Anspruches ein geeigneteres, monometallisches Modell als **D** dar.

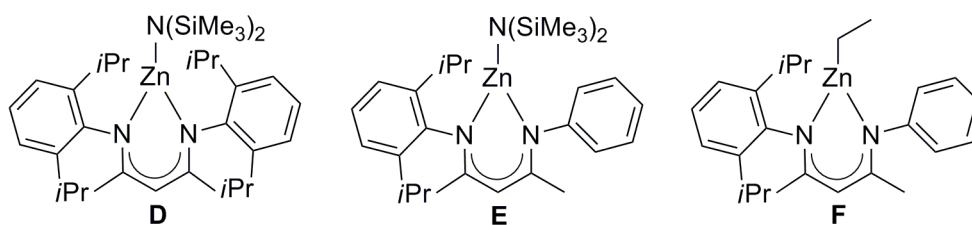


Abb. 2.31: Monometallische Vergleichskomplexe.

2.7.1 CHO/CO₂-Copolymerisation unter Standardbedingungen

Monomere β -Diketiminat-Zinkethyl-Komplexe, wie auch für **F** gezeigt (Ansatz 5), sind nicht in der Lage die Copolymerisation von CHO mit CO₂ zu initiieren. Die Inaktivität

der einkernigen Zink-Komplexe kann durch den Umstand erklärt werden, dass die Ethylgruppen nicht zwischen zwei Zinkatomen verbrücken und somit keine katalytisch aktiven, bimetalischen Zink-Komplexe ausbilden können. Des Weiteren findet keine Insertion von CO_2 in die Zink-Ethylgruppe statt, die zur Bildung von verbrückenden Carboxylatanionen führen würde.²⁶ Lediglich eine Aktivierung der Zinkethylgruppe durch SO_2 -Insertion erzeugt aktive, dimere Zinksysteme mit verbrückenden EtSO_2^- -Funktionalitäten. Dagegen erwiesen sich die bimetalischen Komplexe META-(ZnEt)₂ (**22**) und PARA-(ZnEt)₂ (**23**) (Ansatz 2 und 3) auch ohne Aktivierung mit SO_2 auf Grund ihres bimetalischen Charakters als aktiv in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2 (Tabelle 2.14).

Tabelle 2.14: Copolymerisationsergebnisse mit HYD-(ZnEt)₂ (**21**), META-(ZnEt)₂ (**22**), PARA-(ZnEt)₂ (**23**), PYR-(ZnEt)₂ (**24**) und **F** (T = 60 °C, CO_2 = 10 bar).

Ansatz	Komplex	t [h]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$	Carbonatverbrückungen [%]
1	21	2/24	-	-	-	-
2	22	2	257	129	98.7/1.32	97
3	23	2	72	36	14.2/3.28 (bimodal)	> 99
4	24	2/17	-	-	-	-
5	F	2	-	-	-	-

Für Katalysator **22** wurde eine höhere Aktivität als für **23** beobachtet. Dieses Ergebnis unterstreicht die Wichtigkeit des Metall...Metall-Abstands im Übergangszustand und die Notwendigkeit des Liganden-Designs. Anhand der bimodalen Molekulargewichtsverteilung von 3.28 für **23** kann vermutet werden, dass neben der bimetalischen auch eine monometallische Spezies involviert ist. Die Copolymerisation mit **22** verläuft wesentlich kontrollierter und führt zu kleinen PDI's von 1.32. Zudem zeigten die Polycarbonate einen hohen Anteil an Carbonatverbrückungen. HYD-(ZnEt)₂ (**21**) und PYR-(ZnEt)₂ (**24**) (Ansatz 1 und 4) erwiesen sich auch nach verlängerten Reaktionszeiten als inaktiv (Tabelle 2.14). Die Inaktivität von **24** scheint zunächst verblüffend, da der ebenfalls META-verbrückte Komplex META-(ZnEt)₂ aktiv in der Copolymerisation ist. Demnach sticht hervor, dass nicht das Substitutionsmuster des bimetalischen Komplexes den Unterschied verursacht, sondern vielmehr das Stickstoffatom der Brücke in **24**. Als mögliche Ursache sind zwei Gründe denkbar. Zum einen könnte eine partielle Koordination des zentralen

Stickstoffatome zu beiden Zinkatomen die Lewis-Acidität der Metalle derart reduzieren, dass eine Koordination des Epoxids inhibiert wird. Die Kristallstruktur des Zink-Komplexes $\text{PYR}-(\text{ZnO}_2\text{SEt})_2$ (Abb. 2.29), der strukturell mit dem Übergangszustand während der Polymerisation ($\text{PYR}-(\text{ZnO}_2\text{CR})_2$) nahezu identisch ist, unterstreicht diesen Befund. In der Festkörperstruktur von $\text{PYR}-(\text{ZnO}_2\text{SEt})_2$ werden ebenfalls Wechselwirkungen zwischen dem zentralen Stickstoffatom und den beiden Zinkatomen beobachtet. Eine weitere Erklärung liefert die Konformation von **24**. N-Aryl substituierte β -Diketiminat-Liganden bilden typischerweise Strukturen aus, in denen die Aryl- und die NCCC-N-Ebene auf Grund der Abstoßung der Methylgruppe des Ligandengerüsts nicht coplanar zueinander stehen. Das pyridylenverbrückte Substitutionsmuster in **24** ermöglicht jedoch eine planare Anordnung. Als mögliche Ursache dieser Konformation werden intramolekulare C-H...N-Wechselwirkungen angenommen (Abb. 2.32).

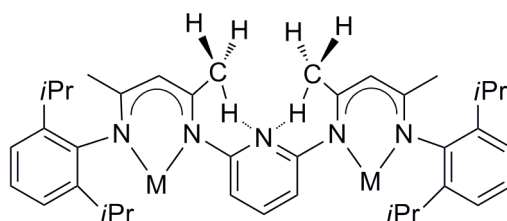


Abb. 2.32: Planare Anordnung des pyridylenverbrückten Liganden durch attraktive C-H...N-Wechselwirkungen.

Eine derartige Konformation wurde ebenfalls in einem sehr stabilen 2,6-pyridylenverbrückten Bis(Salicylaldimin)-Zink-Komplex gefunden.²⁷ Wie in Abb. 2.32 gezeigt, könnte die planare Anordnung eine Inaktivität durch eine Trennung der beiden Metalle voneinander oder durch eine Änderung der elektronischen Eigenschaften der β -Diketiminat-Einheit durch die elektronenziehende Pyridylenbrücke verursachen. Für elektronenziehende Gruppen wurde generell der Trend einer Aktivitätsminderung beobachtet.^{5a,c} Die Inaktivität von **21** ist vermutlich ebenfalls auf eine ungeeignete Anordnung der beiden Zinkatome zueinander zurückzuführen.

Die Zinkethyl-Funktionalität erwies sich als effizienter Katalysator in einem bimetalischen Umfeld. Mit dem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Liganden als aktive Gruppe können jedoch weitaus größere Mengen Polymer erhalten werden (Tabelle 2.15, Ansatz 6 und 8) und die TON, sowie TOF sind entsprechend erhöht. Darüber hinaus verläuft die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -initiierte Copolymerisation des PARA-substituierten Zink-Komplexes

19 wesentlich kontrollierter (PDI = 1.48). Es werden dieselben Trends für die Aktivität beobachtet: META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ > PARA-[ZnN(SiMe₃)₂]₂. PYR-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ und PYR-(ZnO₂SEt)₂ zeigen keine Aktivität (Ansatz 9 und 13). Alle nach zwei Stunden erhaltenen Polymere enthielten einen hohen Anteil an Carbonatverbrückungen. Der Vergleich der beiden META-verbrückten Initiatoren META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ und META-(ZnO₂SEt)₂ (Ansatz 6 und 12) zeigt, dass der Unterschied der initiierenden Gruppe unter Standardcopolymerisationsbedingungen eine unwesentliche Änderung der Aktivität verursacht. Der geringe Unterschied ist auf minimale Abweichungen des Metall:Monomer-Verhältnisses zurückzuführen. Aus beiden Ansätzen wurden jeweils 2.04 g Polycyclohexencarbonat isoliert. Die identische Ausbeute ist mit einer hohen Viskosität der Polymerlösung während der Copolymerisation in Einklang zu bringen. Infolge dieser ist ein Rühren der Polymerisationslösung in den späteren Stadien unmöglich. Eine vollständige Umsetzung wird verhindert (in dem vorliegenden Fall beträgt diese 2.04 g entsprechend einer 36 %-igen Ausbeute). Deshalb wird die Polymerausbeute unter diesen Bedingungen vielmehr durch Stofftransportprobleme bestimmt. Ansatz 7 verdeutlicht diese Problematik. Nach 42 Stunden ist die isolierte Ausbeute (2.37 g), sowie die TON (428 statt 356) geringfügig erhöht. Interessanterweise zeigt das Polymer einen kleineren Anteil an Carbonatverbrückungen und verdeutlicht einen eingeschränkten CO₂-Transport. Die breite Molekulargewichtsverteilung von 4.23 mit einer Schulter im niedrigen Molekulargewichtsbereich weist auf ein inhomogenes System hin. Diese Problematik wurde bereits eingehend diskutiert.^{8b,28} Für den literaturbekannten Zink-Komplex **D** wurde eine erhöhte Ausbeute von 2.34 g und eine TON von 416 erhalten (Ansatz 10). Somit kann im Vergleich zu einem bimetallischen für einen monometallischen Katalysator unter diesen Bedingungen eine erhöhte Ausbeute erhalten werden, da das Problem der Viskosität für bimetallische Systeme ausgeprägter ist als für monometallische. Die unmittelbare Nähe der beiden katalytisch aktiven Zink-Zentren beinhaltet auch die Nähe von zwei Polymerketten und verdoppelt so im Vergleich zu monometallischen Katalysatoren das Molekulargewicht der wachsenden Polymerketten. Der monometallische Modell-Katalysator **E** (Ansatz 11) zeigt eine starke Erniedrigung der Aktivität im Vergleich zum bimetallischen Katalysator **18**. Demgemäß verbessert die Verknüpfung von zwei (β -Diketiminat)ZnN(SiMe₃)₂-Einheiten über eine 1,3-Phenylenbrücke die Aktivität des Katalysators.

Tabelle 2.15: Copolymerisationsergebnisse mit META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**18**), PARA-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**19**), PYR-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**20**), META-(ZnO₂SEt)₂ (**25**), PYR-(ZnO₂SEt)₂ (**26**), **D** und **E** (T = 60 °C, CO₂ = 10 bar).

Ansatz	Komplex	t [h]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$	Carbonatverbrückungen [%]
6	18	2	356	178	74.1/1.33	97
7	18	42	428	10	88.6/4.23	91
8	19	2	127	63	37.7/1.48	97
9	20	2	-	-	-	-
10	D	2	416	208	86.7/1.23	96
11	E	2	239	120	74.5/1.37	97
12	25	2	363	181	45.7/1.28	96
13	26	2	-	-	-	-

2.7.2 Temperatur- und druckabhängige CHO/CO₂-Copolymerisation

Der Einfluss der Temperatur und des Druckes wurde mit dem hochaktiven Katalysator META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**18**) studiert (Tabelle 2.16).

Tabelle 2.16: Temperatur- und druckabhängige Copolymerisation mit META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**18**) (t = 2 Stunden).

Ansatz	T [°C]	CO ₂ [bar]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$	Carbonatverbrückungen [%]
14	20	10	113	57	28.2/1.19	98
15	40	10	204	102	56.3/1.25	99
6	60	10	356	178	74.1/1.33	97
16	80	10	359	179	75.0/1.42	98
17	60	5	359	179	47.7/1.36	97

Wie erwartet, sinkt die Aktivität durch schrittweise Erniedrigung der Temperatur (Ansatz 14 und 15). Die erhaltenen Polymere zeigen kleinere Molmassen und die Copolymerisation verläuft kontrollierter. Der Prozentteil an Carbonatverbrückungen bleibt im Wesentlichen identisch, so dass der CO₂-Einschub in diesem Temperaturbereich nahezu temperaturunabhängig ist. Die Temperaturerhöhung von 60 auf 80 °C führte aus den oben diskutierten Problemen der hohen Viskosität zu keiner erhöhten Ausbeute. Ansatz 17 verdeutlicht, dass die Copolymerisation ebenfalls mit

reduzierten CO₂-Drücken von 5 bar durchgeführt werden kann. Die Polymerisationscharakteristika ändern sich nicht.

2.7.3 CHO/CO₂-Copolymerisation mit kleinen [Zn]:[CHO]-Verhältnissen

Unter Standardbedingungen ist die Polymerausbeute für die bimetalischen Katalysatoren infolge der hohen Viskosität der Polymerlösung im späteren Stadium der Polymerisation auf 2.04 g (36 %) limitiert. Dies entspricht einer TON von ~360. In den von Coates und Mitarbeitern durchgeführten Copolymerisationen mit einkernigen β -Diketiminat-Zink-Komplexen wird ebenfalls ein [Zn]:[CHO]-Verhältnis von 1:1000 verwendet.^{5c,5e,9,29} Somit ist auch die maximale TON auf 1000 limitiert. Auf den Einsatz von Lösungsmitteln wird vollständig verzichtet. Die hohe Viskosität der Polymerlösung verursacht jedoch auch in diesem Fall eine unvollständige Umsetzung (Ansatz 10: 2.34 g, ~41 %) und begrenzt die TON. Infolge des lebenden Charakters des Katalysators wird das Molekulargewicht der Copolymere durch die TON bestimmt. Um hohe Molekulargewichte zu erhalten, muss die Umsetzung hoch und folglich das [Zn]:[CHO]-Verhältnis entsprechend klein sein. Zink-Komplexe einkerniger β -Diketimate liegen in einem Gleichgewicht mit der monomeren und dimeren Spezies vor. Auch im Falle, dass einige Zink-Komplexe die aktive, dimere Struktur favorisieren, steigt die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von monomeren Komplexen mit steigender Verdünnung. Infolgedessen sinkt die Aktivität der Katalysatoren teilweise dramatisch.^{28a} Der größte zu erwartende Vorteil der verbrückten β -Diketiminat-Komplexe in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ ist demnach, dass die aktiven, dinuklearen Katalysatoren auch unter starker Verdünnung bestehen bleiben. Dieses Verhalten der bimetalischen Komplexe sollte die Einstellung von höheren Molekulargewichten der Polymere (im Falle der β -Diketiminat-Zink-Komplexe betragen diese weit weniger als 100.000), sowie nahezu quantitative Umsätze ermöglichen.

Um die Effizienz der bimetalischen Komplexe unter verdünnten Bedingungen zu studieren, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: Tabelle 2.17 zeigt die Ergebnisse bei Verwendung kleinerer [Zn]:[CHO]-Verhältnisse. Tabelle 2.18 fasst die Eigenschaften in toluolischer Verdünnung zusammen.

Tabelle 2.17: Copolymerisationsstudien mit META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**18**), META-(ZnO₂SEt)₂ (**25**) und **D** mit kleineren Metall:CHO-Verhältnissen (T = 60 °C, CO₂ = 10 bar, 20 µmol eines bimetallischen bzw. 40 µmol des monometallischen Katalysators **D**).

Ansatz	Komplex	M:CHO	t [h]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$	Carbonatverbrückungen [%]
6	18	1:1000	2	356	178	74.1/1.33	97
18	18	1:3000	2	547	273	99.5/1.39	97
12	25	1:1000	2	363	181	39.4/1.28	96
19	25	1:3000	2	525	262	45.7/1.28	99
20	25	1:3000	6	1196	199	110/1.33	99
21	D	1:3000	2	66	33	212/3.96	4

Wie erwartet können die Umsatzzahlen jeweils nach zwei Stunden durch höhere Verdünnung mit CHO und einhergehender Reduktion der Katalysator-Konzentration gesteigert werden. Die Ansätze 18 und 19 geben über die eigentliche Aktivität der bimetallischen Katalysatoren **18** und **25** Auskunft. Die Aktivität beider Initiatoren ist unter diesen Bedingungen nahezu identisch. Weiterhin werden schmale Molmassenverteilungen erhalten und der Prozentsatz der Carbonatverbrückungen ist für beide bimetallischen Initiatoren äußerst hoch. Durch verlängerte Reaktionszeiten können die Molekulargewichte der Copolymere auf über 110.000 bei anhaltend schmalen Molmassenverteilungen gesteigert werden (Ansatz 20). Die dabei berechnete TON von 1200 übersteigt bei Weitem die Umsatzzahlen, die mit monometallischen β -Diketiminat-Zink-Komplexen erhalten werden können. Für den monometallischen Zink-Komplex **D** wird unter verminderter Konzentration ein dramatischer Einbruch der Aktivität beobachtet, da wie bereits beschrieben, bei erhöhter Verdünnung das Monomer:Dimer-Verhältnis auf die Seite der weitaus weniger aktiven, monomeren Spezies verschoben wird. Die erhaltenen Copolymere zeigen extrem lange Polymerketten und einen stark erniedrigten CO₂-Anteil. Dieses Ergebnis lässt die Vermutung zu, dass eine bimetallische Spezies nicht mehr operativ ist.

2.7.4 CHO/CO₂-Copolymerisation unter Verdünnung

Mit kleineren Metall:CHO-Verhältnissen können zwar die Molekulargewichte im Zuge der TON gesteigert werden, jedoch würde eine hohe Viskosität der Polymerlösung in den späteren Stadien der Copolymerisation weiterhin eine vollständige Umsetzung

verhindern. Diese kann durch Verwendung eines Lösungsmittels erreicht werden (Tabelle 2.18).

Tabelle 2.18: Copolymerisationsstudien mit META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**18**), META-(ZnO₂SEt)₂ (**25**) und **D** in Toluol (T = 60 °C, CO₂ = 10 bar, t = 2 h).

Ansatz	Komplex	M:CHO:Toluol	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/PDI$	Carbonatverbrückungen [%]
6	18	1:1000	356	178	74.1/1.33	97
22	18	1:1000:1000	301	151	82.9/1.35	> 99
23 ^a	18	1:1000:2000	748	150	97.7/1.39	> 99
12	25	1:1000	363	181	39.4/1.28	96
24	25	1:1000:1000	513	257	65.2/1.22	> 99
25 ^a	25	1:1000:2000	866	173	89.6/1.56	> 99
26	D	1:1000:1000	202	101	54.8/1.24	95

a: t = 5 Stunden

Unter verdünnten Bedingungen werden weiterhin hohe Aktivitäten der bimetalischen Katalysatoren **18** und **25** beobachtet (Ansatz 22 und 24). Die EtSO₂⁻-Gruppe fungiert im Vergleich zur (Me₃Si)₂N⁻-Gruppe mit steigender Reaktionszeit als bessere initiierende Gruppe. Die Molekulargewichte der erhaltenen Copolymere sind erhöht (Ansatz 23 und 25) und die isolierte Ausbeute ist für Ansatz 25 mit 87 % nahezu quantitativ. Es werden M_n -Werte von bis zu ~100.000 erhalten (Ansatz 23). Die Molekulargewichte der Copolymere, die mit dem einkernigen β -Diketiminat-Zink-Komplex **D** erhalten wurden, liegen dagegen bei 55.000. Auch in diesem Fall wird für den monometallischen Katalysator **D** eine stark erniedrigte Aktivität erhalten. Die Molekulargewichtsverteilungen sind erneut bei allen erhaltenen Polymeren eng.

Die Polymerisationsergebnisse für die mono- und bimetalischen Zink-Komplexe belegen eindeutig, dass die bimetalischen Zink-Komplexe die aktive Spezies in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ repräsentieren.

2.8 Zusammenfassung

Vier neue, unterschiedlich verbrückte Bis(β -Diketiminat)-Liganden wurden dargestellt. Zweikernige Ca-Amid-Komplexe konnten mit dem PARA-verbrückten Liganden erhalten werden: $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$. Die Synthese von $\text{HYD}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ konnte durch Salzeliminierung vorgenommen werden. Der heteroleptische Komplex erwies sich jedoch als instabil gegenüber Ligandenaustausch-Reaktionen. Infolge der Instabilität der heteroleptischen Ca-Komplexe im Sinne des Schlenk-Gleichgewichts konnten lediglich die homoleptischen Verbindungen $(\text{HYD-Ca})_2$, $(\text{META-Ca})_2$ und $(\text{PYR-Ca})_2$ erhalten werden. Nichtsdestotrotz konnte eine Serie von diversen Bis(β -Diketiminat)-Magnesium- und Zink-Komplexen mit einer Vielzahl von unterschiedlichen, aktiven Gruppen synthetisiert werden. Alle Ca- und Mg-Verbindungen waren inaktiv in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2 . Die NN-verbrückten und pyridylenverbrückten Zink-Systeme waren ebenfalls inaktiv. Dennoch zeigten die PARA- und vor allem META-verbrückten, bimetalischen Zink-Katalysatoren eine außerordentlich hohe Aktivität. Der deutliche Unterschied in der Aktivität ist wahrscheinlich den Metall...Metall-Abständen geschuldet. Die ungleiche Aktivität könnte die Bildung einer vorteilhaften Konformation während der Polymerisation liefern, in der die Zink...Zink-Abstände einen geringen Wert von $\sim 3.8 \text{ \AA}$ einnehmen. Für die Reaktivität der aktiven Gruppe lässt sich folgender Zusammenhang beobachten: $\text{Et} < \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 = \sim \text{SO}_2\text{Et}$. Die Polymerisationsstudien in Lösung belegten eindeutig die Verwicklung und Bedeutung bimetallicher Zink-Katalysatoren. Zum einen initiierten, im Gegensatz zu den einkernigen, die zweikernigen Zink-Komplexe PARA-ZnEt_2 und META-ZnEt_2 die Copolymerisation. Zum anderen zeigten die bimetalischen Katalysatoren eine außerordentlich hohe Aktivität unter verdünnten Bedingungen und ermöglichten bei annähernd quantitativer Umsetzung die Darstellung von Copolymeren mit hohen Molmassen. Des Weiteren belegten diese eine höhere Aktivität als die entsprechende monometallische Modellverbindung **E**. Für alle mit bimetalischen Zn-Katalysatoren erhaltenen Copolymere lag ein hoher Anteil an Carbonatverbrückungen vor. Die Copolymerisation wird von keinen Nebenreaktionen begleitet.

2.9 Experimenteller Teil

Generelles. Die Liganden HYD-H₂, META-H₂, PARA-H₂ und PYR-H₂ wurden nach einer abgewandelten Vorschrift dargestellt.³⁰ Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: 2-(2,6-Diisopropylphenyl)amin-2-penten-4-phenylimin,³¹ (DIPP-nacnac)Zn[N(SiMe₃)₂]₂,^{2a} Sn[N(SiMe₃)₂]₂,³² und Zn[N(SiMe₃)₂]₂.³³ Die Synthese von Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ und Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Westerhausen durchgeführt.³⁴ SO₂ wurde über eine mit P₂O₅ befüllte Säule geleitet und bei -30 °C in ein Schlenk-Gefäß einkondensiert. Cyclohexenoxid wurde 24 Stunden über KH bei 60 °C erhitzt und unmittelbar vor Verwendung destilliert. Alle weiteren Chemikalien wurden kommerziell erworben und eingesetzt wie erhalten. Die Molekulargewichte, sowie die Molmassenverteilungen der erhaltenen Polycarbonate (8 mg gelöst in 4 mL Chloroform) wurden mittels GPC mit Polystyrol als Standard bei 25 °C bestimmt.

2.9.1 Allgemeine Prozedur zur Copolymerisation.

20.0 μ mol eines bimetallischen bzw. 40.0 μ mol eines monometallischen Katalysators wurden in 3.93 g (40.0 mmol) CHO gelöst. Die Lösung wurde schnell in einen, wenn erforderlich vorgeheizten Reaktor gegeben und unmittelbar mit CO₂ begast. Nachdem die Lösung für die gewünschte Zeit und Temperatur gerührt wurde, wurde der Reaktor auf RT abgekühlt und der CO₂-Druck langsam abgelassen. Die normalerweise stark viskose Reaktionsmischung wurde mit 100 mL Dichlormethan verdünnt. Nachdem diese stark eingeeengt wurde, wurde das Polymer durch Zugabe von 100 mL Methanol gefällt, isoliert und für fünf Stunden unter Hochvakuum bei 100 °C getrocknet. Die erhaltenen Polymere wurden mittels ¹H NMR und GPC analysiert.

2.9.2 Ligand-Synthese

Synthese von 2-Hydroxy-4-(2,6-diisopropylphenyl)amin-2-penten (1). 40.0 g (201 mmol) 2,6-Diisopropylanilin, 40.0 g (400 mmol) 2,4-Pentandion und 15 g Montmorillonit K10 wurden 90 Stunden bei RT gerührt. Die braune Suspension wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Nach Trocknung der orangen, organischen Phase über MgSO₄ wurde das Rohprodukt über Nacht bei

80 °C unter Hochvakuum gehalten, um das überschüssige 2,4-Pentandion abzudestillieren.

Ausbeute: 52.0 g (200 mmol, 100 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.7 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 (s, 3H, CH_3CN), 2.21 (s, 3H, CH_3COH), 3.14 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.36 (s, 1H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}$), 7.26-7.42 (m, 3H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 12.2 (s, 1H, OH). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 19.2 (CH_3CN), 22.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 (CH_3COH), 95.6 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}$), 123.5 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 128.2 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 133.5 (C_q), 146.3 (C_q), 163.3 (C_q), 195.9 (CH_3COH). Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}$: ber.: C 78.72, H 9.71; gef.: C 78.58, H 9.88. Smp.: 49.3 °C.

Synthese von HYD- H_2 (2). HYD- H_2 wurde analog zu PARA- H_2 (4) aus Hydrazin Monohydrat synthetisiert. Durch Waschen des Rohproduktes mit Ethanol konnte HYD- H_2 als hellgelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 8.53 g, 50 %.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.15 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (s, 6H, CH_3CN), 2.23 (s, 6H, CH_3CN), 3.43 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.88 (s, 2H, CH_3CNCH), 7.12-7.22 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 12.0 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 20.2 (CH_3CN), 20.9 (CH_3CN), 23.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 95.7 (CH_3CNCH), 124.2 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 128.4 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 136.9 (C_q), 147.6 (C_q), 153.4 (C_q), 161.7 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_4$: ber.: C 79.33, H 9.79; gef.: C 79.04, H 9.87.

Synthese von META- H_2 (3). META- H_2 wurde analog zu PARA- H_2 (4) synthetisiert. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol bei -28 °C umkristallisiert.

Ausbeute: 10.1 g, 44 %, kristallin.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.11 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.19 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (s, 6H, CH_3CN), 1.87 (s, 6H, CH_3CN), 3.17 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.84 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.68 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 2.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.71 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 2.0 Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.78 (dd, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.02 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.9 Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.15 (s, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 13.1 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 21.2 (CH_3CN), 21.3 (CH_3CN), 23.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 97.1 (CH_3CNCH), 116.8 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 117.8 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 123.8 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 125.7 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 130.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 141.7 (C_q), 143.0 (C_q), 146.4 (C_q), 157.9 (C_q), 163.2 (C_q).

Elementaranalyse für $C_{40}H_{54}N_4$: ber.: C 81.31, H 9.21; gef.: C 81.26, H 9.28. Smp.: 139.3 °C.

Synthese von PARA-H₂ (4). Unter Argon-Atmosphäre wurden 18.2 g (85.2 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat gelöst in 20 mL Dichlormethan innerhalb von 25 Minuten zu einer Lösung von 20.0 g (77.1 mmol) **1** in 100 mL Dichlormethan getropft. Man ließ über Nacht rühren. Nach Zutropfen einer äquimolaren Menge trockenem Triethylamin (8.62 g, 85.2 mmol) zu der rot-braunen Lösung und 20 Minuten rühren, wurde eine Suspension von 4.17 g (38.6 mmol) *p*-Phenylendiamin in 16 mL trockenem Triethylamin zugegeben. Nachdem die Lösung 60 Stunden bei RT gerührt wurde, wurden alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Waschen mit Aceton gereinigt, um einen gelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 12.4 g (21.0 mmol, 54 %).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.73 (s, 6H, CH_3CN), 1.83 (s, 6H, CH_3CN), 3.18 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.85 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.86 (s, 4H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.15 (s, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 13.2 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 21.0 (CH_3CN), 21.5 (CH_3CN), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 96.8 (CH_3CNCH), 123.8 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.1 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 125.4 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 140.5 (C_q), 141.3 (C_q), 143.7 (C_q), 157.5 (C_q), 163.9 (C_q). Elementaranalyse für $C_{40}H_{54}N_4$: ber.: C 81.31, H 9.21; gef.: C 81.30, H 9.48. Smp.: 237.1 °C.

Synthese von PYR-H₂ (5). PYR-H₂ wurde analog zu PARA-H₂ (**4**) synthetisiert. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Ethanol bei RT konnte PYR-H₂ als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 9.65 g, 42 %, kristallin.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.25 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.26 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (s, 6H, CH_3CN), 2.40 (s, 6H, CH_3CN), 3.12 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.89 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.21 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.9 Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.92 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.9 Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.21-7.28 (m, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 13.8 (s, 2H, NH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 22.3 (CH_3CN), 23.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 100.5 (CH_3CNCH), 107.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.9 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 139.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 139.9 (C_q), 146.4 (C_q), 152.3 (C_q), 154.9 (C_q), 167.4 (C_q).

Elementaranalyse für $C_{39}H_{53}N_5$: ber.: C 79.14, H 9.03; gef.: C 79.48, H 9.13. Smp.: 163.5 °C.

2.9.3 Synthese der Calcium-Komplexe

Synthese von Calciumiodid. 9.80 g (245 mmol) Calcium-Granulat (Teilchengröße: ~0.3 mm) wurden in 400 ml THF vorgelegt. Unter Rühren wurde bei leichter Wärmezufuhr 38.0 g (150 mmol) Iod portionsweise zugegeben. Es wurde 50 Stunden unter Rückfluss erhitzt und vom überschüssigen Calcium und THF abgetrennt. Am Calciumiodid koordiniertes THF wurde größtenteils durch Trocknung unter Hochvakuum bei 140 °C über Nacht entfernt. Erhalten wurden 33.2 g Calciumiodid der Zusammensetzung $CaI_2 \cdot THF_{0.007}$.

Ausbeute: 33.2 g (113 mmol, 75 %).

Synthese von $Ca[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (THF)_2$. 10.1 g (23.0 mmol) $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ in 20 mL THF wurden zu einer Mischung von 5.30 g (132 mmol) Calcium-Granulat (Teilchengröße: ~0.3 mm), das mit einer Spatelspitze Iod aktiviert wurde, in 30 mL THF gegeben. Unter sofortigem Ausfall von Zinn wurde eine grau-schwarze Reaktionsmischung erhalten. Diese wurde zwei Tage bei 50 °C erhitzt. Nachdem alle festen Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt wurden, wurde die Lösung vollständig eingeeengt. Das Produktgemisch wurde eine Stunde bei 80 °C erhitzt. Dieser Schritt ist unbedingt notwendig, um das Zinn durch weitere Aufreinigung besser abtrennen zu können! Dazu wurde der Rückstand erneut in 100 mL heißem Hexan aufgenommen und das Zinn durch Zentrifugation abgetrennt. Die gelbe Hexan-Phase wurde langsam auf -28 °C abgekühlt, um große, weiße Blöcke zu erhalten.

Ausbeute: 10.9 g (21.6 mmol, 94 %, kristallin).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.37 (s, 36H, $Si(CH_3)_3$), 1.30 (m, 8H, THF), 3.60 (m, 8H, THF). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 6.50 ($Si(CH_3)_3$), 25.5 (THF), 70.4 (THF). Smp.: 141 °C (Zers.).

Synthese von $PARA-[CaN(SiMe_3)_2]_2 \cdot (THF)_2$ (6). 1.30 g (2.20 mmol) PARA- H_2 und 4.21 g (8.33 mmol) $Ca[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (THF)_2$ wurden in 12 mL Benzol gelöst und sieben Stunden bei 70 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen entfernt wurden, wurde der erhaltene gelb-braune Rückstand dreimal mit jeweils 10 mL Hexan

gewaschen, um **6** als gelben Feststoff zu erhalten. Langsames Abkühlen einer benzolischen Lösung auf 5 °C ergab hellgelbe Kristalle.

Ausbeute: 1.62 g (1.43 mmol, 65 %, kristallin).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.23 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (m, 8H, THF), 1.20 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.77 (s, 6H, CH_3CN), 1.96 (s, 6H, CH_3CN), 3.20-3.28 (m, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ + THF), 4.92 (s, 2H, CH_3CNCH), 7.09-7.15 (m, 10H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 6.23 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 24.1 (CH_3CN), 24.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (CH_3CN), 25.2 (THF), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 69.3 (THF), 96.8 (CH_3CNCH), 124.6 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 125.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 125.3 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 141.8 (C_q), 147.0 (C_q), 163.8 (C_q), 166.6 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{Ca}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4$: ber.: C 63.55, H 9.24; gef.: C 63.03, H 9.12. Smp.: 108 °C (Zers.).

Synthese von (META-Ca) $_2$ (7). 403 mg (682 μmol) META- H_2 und 348 mg (689 μmol) $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ wurden in 4 mL Benzol gelöst und über Nacht bei 70 °C erhitzt. Es wurde von einem braunen Rückstand abgetrennt und alle flüchtigen Substanzen entfernt. Das gelb-braune Rohprodukt wurde aus 15 mL heißem Hexan umkristallisiert. Durch langsames Abkühlen der Lösung auf –30 °C wurden gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 279 mg (222 μmol , 65 %, kristallin).

Ein ^1H NMR und ^{13}C NMR kann auf Grund von Linienverbreiterung über einen großen Temperaturbereich in C_6D_6 , Mischungen aus $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ und in THF-d_8 nicht angegeben werden. Zur genauen Bestimmung der Kristallzusammensetzung wurden die Kristalle mit CD_3OD gequenchet und über ^1H NMR charakterisiert. Die Analyse ergab ausschließlich das Edukt META- D_2 . Elementaranalyse für $\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{Ca}_2\text{N}_8$: ber.: C 76.39, H 8.33; gef.: C 75.93, H 8.18. Smp.: 152 °C (Zers.).

Synthese von (PYR-Ca) $_2$ (8). 876 mg (1.47 mmol) PYR- H_2 und 760 mg (1.50 mmol) $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ wurden in 10 mL Benzol gelöst. Nach zwei Stunden bei RT ist die Umsetzung vollständig. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter Hochvakuum entfernt und das gelb-braune Rohprodukt wurde aus heißem Hexan durch langsames Abkühlen auf –80 °C umkristallisiert. (PYR-Ca) $_2$ wurde als weiße Kristalle erhalten.

Ausbeute: 619 mg (493 μmol , 67 %, kristallin).

Ein ^1H NMR und ^{13}C NMR kann auf Grund von Linienverbreiterung über einen großen Temperaturbereich in C_6D_6 , Mischungen aus $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-d}_8$ und in THF-d_8 nicht angegeben werden. Zur genauen Bestimmung der Kristallzusammensetzung wurden die Kristalle mit CD_3OD gequenchet und über ^1H NMR charakterisiert. Die Analyse ergab ausschließlich das Edukt PYR-D_2 . Elementaranalyse für $\text{C}_{78}\text{H}_{102}\text{Ca}_2\text{N}_{10}$: ber.: C 74.36, H 8.16; gef.: C 74.13, H 7.89. Smp.: 116 °C (Zers.).

Synthese von $\text{HYD}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ (9). 455 mg (770 μmol) HYD-K_2 (11), 445 mg (1.51 mmol) CaI_2 und 311 mg (1.56 mmol) $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in 10 mL THF suspendiert und 18 Stunden bei RT gerührt. Der weiße Niederschlag wurde daraufhin abzentrifugiert und das Lösungsmittel entfernt. Der rot-braune Rückstand wurde mit 20 mL Hexan extrahiert. Die orange Hexan-Lösung wurde auf 5 mL konzentriert und langsam auf $-28\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Über Nacht fielen orange Kristalle aus.

Ausbeute: 760 mg (279 μmol , 37 %, kristallin).

^1H NMR Untersuchungen der Kristalle in C_6D_6 ergaben, dass $\text{HYD}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ in Lösung nicht stabil gegenüber dem Schlenk-Gleichgewicht ist. Das Verhältnis zwischen den homoleptischen Verbindungen und dem heteroleptischen Komplex kann mit $\sim 1:2$ abgeschätzt werden. Elementaranalyse für $\text{C}_{54}\text{H}_{100}\text{Ca}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}_4$: ber.: C 61.31, H 9.53; gef.: C 60.98, H 9.67.

Synthese von $(\text{HYD-Ca})_2$ (10). 1.00 g (1.94 mmol) HYD-H_2 und 1.55 g (7.77 mmol) $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\cdot(\text{THF})_2$ wurden in 15 mL Benzol gelöst und 80 Stunden bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, wurde das rot-orange Rohprodukt zweimal mit jeweils 10 mL Hexan gewaschen. Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten, benzolischen Lösung auf $5\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Blöcke erhalten werden.

Ausbeute: 680 mg (615 μmol , 63 %, kristallin).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.50 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9\text{ Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (ps-t, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.59 (s, 12H, CH_3CN), 2.08 (s, 12H, CH_3CN), 2.87 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.12 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.61 (s, 4H, CH_3CNCH), 6.97-7.08 (m, 12H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 21.9 (CH_3CN), 24.1 (CH_3CN), 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 92.2 (CH_3CNCH), 124.4 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.7 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 125.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 142.1 (C_q), 142.6 (C_q), 147.9 (C_q), 162.3 (C_q),

164.7 (C_q). Elementaranalyse für $C_{68}H_{96}Ca_2N_8$: ber.: C 73.87, H 8.75; gef.: C 73.36, H 8.39.

Synthese von HYD- K_2 (11). Eine Lösung von 2.00 g (3.89 mmol) HYD- H_2 und 1.55 g (7.77 mmol) $KN(SiMe_3)_2$ in 30 mL Benzol wurde vier Stunden bei RT gerührt. Die Lösung wurde vollständig eingeeengt, um HYD- K_2 quantitativ als gelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 2.30 g (3.89 mmol, 100 %).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.37 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.09 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.0 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.11 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.25 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.70 (s, 6H, CH_3CN), 1.78 (s, 6H, CH_3CN), 2.67 (sept, 2H, $CH(CH_3)_2$), 3.12 (sept, 2H, $CH(CH_3)_2$), 4.36 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.95-7.04 (m, 6H, $CH_{(N-Aryl)}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 21.1 (CH_3CN), 22.9 (CH_3CN), 24.5 ($CH(CH_3)_2$), 24.5 ($CH(CH_3)_2$), 25.2 ($CH(CH_3)_2$), 25.5 ($CH(CH_3)_2$), 27.1 ($CH(CH_3)_2$), 30.4 ($CH(CH_3)_2$), 86.8 (CH_3CNCH), 122.8 ($CH_{(N-Aryl)}$), 123.5 ($CH_{(N-Aryl)}$), 125.1 ($CH_{(N-Aryl)}$), 139.7 (C_q), 140.3 (C_q), 151.0 (C_q), 159.0 (C_q), 162.2 (C_q). Elementaranalyse für $C_{34}H_{48}K_2N_4$: ber.: C 69.10, H 8.19; gef.: C 69.46, H 8.35.

2.9.4 Synthese der Magnesium-Komplexe

Synthese von $Mg[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (THF)_2$. 11.1 g (25.2 mmol) $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ in 30 mL THF wurden zu einer Mischung von 3.00 g (123 mmol) Magnesium-Späne, die mit einer Spatelspitze Iod aktiviert wurden, in 20 mL THF gegeben. Unter sofortigem Ausfall von Zinn wurde eine grau-schwarze Reaktionsmischung erhalten. Diese wurde zwei Tage bei 50 °C erhitzt. Nachdem alle festen Bestandteile durch Zentrifugation abgetrennt wurden, wurde die Lösung vollständig eingeeengt und das Rohprodukt eine Stunde bei 80 °C erhitzt. Dieser Schritt ist unbedingt notwendig, um das Zinn durch weitere Aufreinigung besser abtrennen zu können! Dazu wurde der Rückstand erneut in 80 mL heißem Hexan aufgenommen und das Zinn durch Zentrifugation abgetrennt. Die gelbe Hexan-Phase wurde langsam auf -28 °C abgekühlt, um große, weiße Blöcke zu erhalten.

Ausbeute: 9.74 g (19.9 mmol, 79 %, kristallin).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.34 (s, 36H, $Si(CH_3)_3$), 1.24 (m, 8H, THF), 3.60 (m, 8H, THF). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 6.53 ($Si(CH_3)_3$), 25.2 (THF), 69.6 (THF).

Synthese von META-[MgN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (12). 12 konnte analog zu PARA-[MgN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (13) dargestellt werden.

Ausbeute: 392 mg (22 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.19 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.20 (m, 8H, THF), 1.33 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.72 (s, 6H, CH₃CN), 1.89 (s, 6H, CH₃CN), 3.34 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 3.44 (m, 8H, THF), 4.90 (s, 2H, CH₃CNCH), 6.54 (s, 1H, CH_(N-Aryl)) 7.11-7.31 (m, 9H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 6.36 (Si(CH₃)₃), 24.5 (CH₃CN), 24.6 (CH(CH₃)₂), 24.8 (CH₃CN), 25.1 (CH(CH₃)₂), 25.2 (THF), 28.3 (CH(CH₃)₂), 69.9 (THF), 97.4 (CH₃CNCH), 121.4 (CH_(N-Aryl)), 121.6 (CH_(N-Aryl)), 124.3 (CH_(N-Aryl)), 125.4 (CH_(N-Aryl)), 129.6 (CH_(N-Aryl)), 142.5 (C_q), 146.2 (C_q), 151.5 (C_q), 166.5 (C_q), 169.9 (C_q). Smp.: 123 °C (Zers.).

Synthese von PARA-[MgN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (13). 1.08 g (1.83 mmol) PARA-H₂ und 1.80 g (3.68 mmol) Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ wurden in 15 mL Toluol gelöst und 20 Stunden bei 90 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter HV bei 50 °C entfernt wurden, wurde das gelb-braune Rohprodukt zweimal mit jeweils 10 mL Hexan gewaschen und der erhaltene gelbe Feststoff getrocknet. Langsames Abkühlen einer benzolischen Lösung von PARA-[MgN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ auf 5 °C ergab weiße Kristalle.

Ausbeute: 1.07 g (971 μmol, 53 %, Rohausbeute).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.23 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.20 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.22 (m, 8H, THF), 1.35 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.73 (s, 6H, CH₃CN), 1.88 (s, 6H, CH₃CN), 3.37 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 3.46 (m, 8H, THF), 4.92 (s, 2H, CH₃CNCH), 7.12-7.14 (m, 10H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 6.33 (Si(CH₃)₃), 24.3 (CH₃CN), 24.6 (CH(CH₃)₂), 24.9 (CH₃CN), 25.0 (CH(CH₃)₂), 25.2 (THF), 28.3 (CH(CH₃)₂), 69.6 (THF), 97.1 (CH₃CNCH), 124.3 (CH_(N-Aryl)), 125.4 (CH_(N-Aryl)), 126.0 (CH_(N-Aryl)), 142.5 (C_q), 146.3 (C_q), 146.8 (C_q), 167.1 (C_q), 169.8 (C_q). Smp.: 175 °C (Zers.).

Synthese von PYR-[MgN(SiMe₃)₂]₂·THF (14). 14 konnte analog zu PARA-[MgN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (13) dargestellt werden.

Ausbeute: 812 mg (58 %, Rohausbeute).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.12 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.13 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.37 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.43 (m, 4H, THF), 1.64 (s, 6H, CH₃CN), 2.02 (s, 6H, CH₃CN), 3.21 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 3.76 (m, 4H, THF), 4.82 (s,

2H, CH_3CNCH), 6.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.14 (s, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.23 (ps-t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 5.72$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 24.8 (CH_3CN), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (CH_3CN), 25.1 (THF), 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 69.8 (THF), 97.6 (CH_3CNCH), 115.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.4 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 126.1 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 138.8 (C_q), 142.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 144.9 (C_q), 161.8 (C_q), 165.9 (C_q), 171.7 (C_q). Smp.: 102 °C (Zers.).

Synthese von $\text{PYR}[\text{Mg}(n\text{-Bu})_2]$ (15). Zu einer Lösung von 5.08 mL (0.5 M in Heptan, 2.54 mmol) $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ in 5 mL Benzol wurden langsam 750 mg (1.27 mmol) PYR-H_2 hinzugegeben. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, wurde die dunkelrote Lösung eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen entfernt. Das hellbraune Rohprodukt wurde aus 5 mL heißem Hexan bei 5 °C umkristallisiert, um $\text{PYR}[\text{Mg}(n\text{-Bu})_2]$ als gelbe Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 414 mg (550 μmol , 55 %, kristallin).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.44$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32-1.40 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.65 (s, 6H, CH_3CN), 2.08 (s, 6H, CH_3CN), 3.16 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.83 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.25 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.06-7.13 (m, 7H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.93$ ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 15.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.6 (CH_3CN), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (CH_3CN), 28.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 100.7 (CH_3CNCH), 107.2 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.7 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 126.2 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 140.9 (C_q), 142.2 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 160.4 (C_q), 162.4 (C_q), 172.5 (C_q), 171.7 (C_q).

Synthese von $(\text{HYD-Mg})_2$ (16). Zu einer Lösung von 2.13 g (4.14 mmol) HYD-H_2 in 12 mL Benzol wurden 10 mL (0.5 M in Heptan, 5.0 mmol) $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ innerhalb von einer Stunde hinzugegeben. Dabei wechselte die Farbe der Lösung von gelb nach rot-orange. Es wurde für zwei Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Substanzen entfernt und das orange Rohprodukt wurde zweimal mit jeweils 15 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 1.66 g (1.55 mmol, 75 %).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.45$ (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (s, 12H, CH_3CN), 2.09 (s, 12H, CH_3CN), 2.56 (sept,

4H, CH(CH₃)₂), 3.17 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 4.71 (s, 4H, CH₃CNCH), 6.94-7.11 (m, 12H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 22.3 (CH₃CN), 24.6 (CH₃CN), 24.9 (CH(CH₃)₂), 25.4 (CH(CH₃)₂), 26.7 (CH(CH₃)₂), 29.4 (CH(CH₃)₂), 30.1 (CH(CH₃)₂), 93.3 (CH₃CNCH), 124.0 (CH_(N-Aryl)), 124.8 (CH_(N-Aryl)), 126.0 (CH_(N-Aryl)), 142.3 (C_q), 143.6 (C_q), 150.0 (C_q), 167.3 (C_q), 169.3 (C_q). Elementaranalyse für C₃₄H₄₈MgN₄: ber.: C 76.04, H 9.01; gef.: C 75.75, H 9.23.

Synthese von HYD-[Mg(*n*-Bu)]₂·(THF)₂ (17). Zu 2.70 mL (0.5 M in Heptan, 1.35 mmol) (*n*-Bu)₂Mg wurden portionsweise 332 mg (645 μmol) HYD-H₂ hinzugegeben. Nach einer Stunde fiel aus einer orangen Lösung ein gelber Feststoff aus. Nachdem alle flüchtigen Substanzen entfernt wurden, wurde das Rohprodukt in 5 mL Hexan und 500 μL THF gelöst und langsam abgekühlt. Nach wenigen Stunden fielen gelb-orange Kristalle aus, die mit 150 μL Hexan gewaschen wurden.

Ausbeute: 268 mg (397 μmol, 62 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆/THF-d₈, 4:1): δ = -0.52 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.88 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.17-1.40 (m, 32H, CH(CH₃)₂ + CH₂CH₂CH₂CH₃ + CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.67 (s, 6H, CH₃CN), 2.05 (s, 6H, CH₃CN), 3.13 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 3.29 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 4.63 (s, 2H, CH₃CNCH), 7.14 (s, 6H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ = 7.29 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 14.7 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 22.8 (CH₃CN), 24.5 (CH₃CN), 25.0 (CH(CH₃)₂), 25.2 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 28.8 (CH(CH₃)₂), 29.1 (CH(CH₃)₂), 33.0 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 33.5 (CH₂CH₂CH₂CH₃), 92.2 (CH₃CNCH), 124.1 (CH_(N-Aryl)), 124.6 (CH_(N-Aryl)), 125.5 (CH_(N-Aryl)), 143.3 (C_q), 143.9 (C_q), 147.5 (C_q), 166.5 (C_q), 166.9 (C_q).

2.9.5 Synthese der Zink-Komplexe

Synthese von E. Eine Lösung von 512 mg (1.53 mmol) 2-(2,6-Diisopropylphenyl)amin-2-penten-4-phenylimin und 592 mg (1.53 mmol) Zn[N(SiMe₃)₂]₂ wurde in 7 mL Benzol 18 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum wurde das Rohprodukt zweimal mit jeweils 5 mL Hexan gewaschen, um **E** als weißen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 663 mg (1.25 mmol, 82 %).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = -0.01 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.12 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.35 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.64 (s, 3H, CH₃CN), 1.71 (s, 3H, CH₃CN), 3.24 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 4.83 (s, 2H, CH₃CNCH), 6.94-6.99 (m, 3H, CH_{(N-}

Aryl)), 7.12-7.14 (m, 5H, $CH_{(N-Aryl)}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 5.78 ($Si(CH_3)_3$), 23.4 (CH_3CN), 24.9 (CH_3CN), 25.0 ($CH(CH_3)_2$), 25.5 ($CH(CH_3)_2$), 29.0 ($CH(CH_3)_2$), 96.9 (CH_3CNCH), 125.1 ($CH_{(N-Aryl)}$), 125.7 ($CH_{(N-Aryl)}$), 126.6 ($CH_{(N-Aryl)}$), 127.1 ($CH_{(N-Aryl)}$), 129.8 ($CH_{(N-Aryl)}$), 142.8 (C_q), 144.8 (C_q), 149.4 (C_q), 168.6 (C_q), 170.2 (C_q). Elementaranalyse für $C_{29}H_{47}ZnN_3Si_2$: ber.: C 62.28, H 8.47; gef.: C 62.65, H 8.76. Smp.: 142 °C.

Synthese von F. Eine Lösung von 495 mg (1.48 mmol) 2-(2,6-Diisopropylphenyl)amin-2-penten-4-phenylimin und 1.49 mL (1 M in Hexan) Diethylzink wurde in 5 mL Benzol bei RT 20 Stunden gerührt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, konnte **F** in quantitativer Ausbeute als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 630 mg (1.48 mmol, 100 %).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.39 (q, $^3J_{H-H}$ = 8.1 Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.05 (t, $^3J_{H-H}$ = 8.1 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.13 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.9 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.67 (s, 3H, CH_3CN), 1.79 (s, 3H, CH_3CN), 3.15 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$), 4.95 (s, 1H, CH_3CNCH), 6.87-6.93 (m, 3H, $CH_{(N-Aryl)}$), 7.06-7.10 (m, 5H, $CH_{(N-Aryl)}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = -2.14 (CH_2CH_3), 12.1 (CH_2CH_3), 23.1 (CH_3CN), 23.1 (CH_3CN), 23.2 ($CH(CH_3)_2$), 24.0 ($CH(CH_3)_2$), 28.2 ($CH(CH_3)_2$), 96.1 (CH_3CNCH), 123.6 ($CH_{(N-Aryl)}$), 124.2 ($CH_{(N-Aryl)}$), 124.8 ($CH_{(N-Aryl)}$), 125.8 ($CH_{(N-Aryl)}$), 128.9 ($CH_{(N-Aryl)}$), 141.4 (C_q), 144.6 (C_q), 150.3 (C_q), 166.1 (C_q), 167.4 (C_q). Smp.: 68 °C.

Synthese von META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (18). Eine Lösung von 918 mg (1.55 mmol) META-H₂ und 1.26 g (3.26 mmol) Zn[N(SiMe₃)₂]₂ wurde in 10 mL Benzol über Nacht auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf 3.5 mL konzentriert, erwärmt und abgekühlt. Nach wenigen Minuten konnte META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ in Form von weißen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 823 mg (793 μ mol, 51 %, kristallin).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.00 (s, 36H, $Si(CH_3)_3$), 1.14 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.38 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.8 Hz, 12H, $CH(CH_3)_2$), 1.61 (s, 6H, CH_3CN), 2.04 (s, 6H, CH_3CN), 3.24 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 4.84 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.78-6.85 (m, 3H, $CH_{(N-Aryl)}$), 7.10-7.14 (m, 6H, $CH_{(N-Aryl)}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 5.30 ($Si(CH_3)_3$), 24.2 (CH_3CN), 24.3 (CH_3CN), 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 25.0 ($CH(CH_3)_2$), 28.5 ($CH(CH_3)_2$), 96.6 (CH_3CNCH), 122.3 ($CH_{(N-Aryl)}$), 123.8 ($CH_{(N-Aryl)}$), 124.3 ($CH_{(N-Aryl)}$), 126.5 ($CH_{(N-Aryl)}$), 128.9 ($CH_{(N-Aryl)}$), 142.3 (C_q), 144.3 (C_q), 149.6 (C_q), 167.8 (C_q), 169.6 (C_q).

Elementaranalyse für $C_{52}H_{88}Zn_2N_6Si_4$: ber.: C 60.03, H 8.52; gef.: C 60.24, H 8.75. Smp.: 229 °C.

Synthese von PARA-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (19). Eine Lösung von 1.08 g (1.83 mmol) PARA-H₂ und 1.46 g (3.78 mmol) Zn[N(SiMe₃)₂]₂ wurde in 10 mL Benzol acht Stunden auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf die Hälfte konzentriert, erwärmt und langsam auf RT abgekühlt, um hellgelbe Kristalle zu erhalten.

Ausbeute: 1.08 g (1.04 mmol, 57 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.01 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.12 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.37 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.66 (s, 6H, CH₃CN), 1.93 (s, 6H, CH₃CN), 3.26 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 4.87 (s, 2H, CH₃CNCH), 6.95 (s, 4H, CH_(N-Aryl)), 7.14 (s, 6H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 5.13 (Si(CH₃)₃), 24.0 (CH₃CN), 24.0 (CH₃CN), 24.2 (CH(CH₃)₂), 24.7 (CH(CH₃)₂), 28.2 (CH(CH₃)₂), 96.2 (CH₃CNCH), 124.1 (CH_(N-Aryl)), 126.0 (CH_(N-Aryl)), 126.1 (CH_(N-Aryl)), 142.0 (C_q), 144.0 (C_q), 145.7 (C_q), 168.3 (C_q), 169.4 (C_q). Elementaranalyse für $C_{52}H_{88}Zn_2N_6Si_4$: ber.: C 60.03, H 8.52; gef.: C 59.88, H 8.54. Smp.: 253 °C.

Synthese von PYR-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (20). Eine Lösung von 835 mg (1.41 mmol) PYR-H₂ und 1.10 g (2.85 mmol) Zn[N(SiMe₃)₂]₂ wurde in 10 mL Benzol 18 Stunden auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf 3 mL konzentriert und bei 5 °C gelagert. Nach einigen Tagen konnte PYR-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 710 mg (684 μmol, 49 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.01 (s, 36H, Si(CH₃)₃), 1.11 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.61 (s, 6H, CH₃CN), 2.18 (s, 6H, CH₃CN), 3.20 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 4.86 (s, 2H, CH₃CNCH), 6.77 (d, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2H, CH_(N-Aryl)), 7.13 (s, 6H, CH_(N-Aryl)), 7.23 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 1H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 5.26 (Si(CH₃)₃), 24.4 (CH(CH₃)₂), 24.7 (CH₃CN), 25.0 (CH(CH₃)₂), 28.4 (CH(CH₃)₂), 97.4 (CH₃CNCH), 116.3 (CH_(N-Aryl)), 124.3 (CH_(N-Aryl)), 126.6 (CH_(N-Aryl)), 138.6 (C_q), 142.1 (CH_(N-Aryl)), 144.1 (C_q), 159.9 (C_q), 166.7 (C_q), 170.7 (C_q). Elementaranalyse für $C_{51}H_{87}Zn_2N_7Si_4$: ber.: C 58.82, H 8.42; gef.: C 58.64, H 8.42. Smp.: 188 °C.

Synthese von HYD-(ZnEt)₂ (21). Diese Verbindung konnte analog zu PARA-(ZnEt)₂ (23) synthetisiert werden. Da die Umsetzung wesentlich langsamer verläuft, wurde 42 Stunden bei 70 °C erhitzt, um nach vollständiger Trocknung unter Hochvakuum

21 als gelben Feststoff in quantitativer Ausbeute zu erhalten. Hellgelbe Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißen Hexan-Lösung auf 5 °C erhalten.

Ausbeute: 1.16 g (100 %, Rohausbeute).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.49 (q, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.0 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.64 (s, 6H, CH_3CN), 1.96 (s, 6H, CH_3CN), 3.15 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.75 (s, 2H, CH_3CNCH), 7.10 (s, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = -1.54 (CH_2CH_3), 12.9 (CH_2CH_3), 21.5 (CH_3CN), 23.4 (CH_3CN), 23.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 93.1 (CH_3CNCH), 123.9 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.3 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 126.4 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 142.1 (C_q), 142.3 (C_q), 145.4 (C_q), 166.2 (C_q), 166.3 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{Zn}_2\text{N}_4$: ber.: C 65.05, H 8.33; gef.: C 64.74, H 8.27. Smp.: 142 °C.

Synthese von META-(ZnEt) $_2$ (22). Diese Verbindung konnte analog zu PARA-(ZnEt) $_2$ (23) als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Ausbeute: 2.33 g (100 %, Rohausbeute).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.37 (q, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.04 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.17 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.67 (s, 6H, CH_3CN), 1.86 (s, 6H, CH_3CN), 3.15 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.95 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.47 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.65 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.8 Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.00 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.9 Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.10 (s, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = -1.95 (CH_2CH_3), 12.4 (CH_2CH_3), 23.4 (CH_3CN), 23.4 (CH_3CN), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 96.4 (CH_3CNCH), 121.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 121.5 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 123.9 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 126.1 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 129.5 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 141.7 (C_q), 145.0 (C_q), 151.4 (C_q), 166.4 (C_q), 167.6 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{Zn}_2\text{N}_4$: ber.: C 67.94, H 8.04; gef.: C 67.61, H 7.83. Smp.: 183 °C.

Synthese von PARA-(ZnEt) $_2$ (23). Eine Lösung von 1.57 g (2.64 mmol) PARA- H_2 und 5.56 mL (1 M in Hexan) Diethylzink wurde in 12 mL Benzol 22 Stunden bei RT gerührt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, konnte PARA-(ZnEt) $_2$ in quantitativer Ausbeute als hellgelber Feststoff erhalten werden. Kristalle zur Strukturbestimmung wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Hexan-Lösung auf -28 °C erhalten.

Ausbeute: 2.05 g (100 %, Rohausbeute).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.38 (q, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.3 Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.07 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.17 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.8 Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (s, 6H, CH_3CN), 1.84 (s, 6H, CH_3CN), 3.14 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.95 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.78 (s, 4H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.11 (s, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = -1.87 (CH_2CH_3), 12.3 (CH_2CH_3), 23.3 (CH_3CN), 23.4 (CH_3CN), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 96.4 (CH_3CNCH), 123.8 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 125.3 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 126.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 141.6 (C_q), 144.9 (C_q), 146.9 (C_q), 166.7 (C_q), 167.5 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{Zn}_2\text{N}_4$: ber.: C 67.94, H 8.04; gef.: C 68.11, H 7.82. Smp.: 180 °C.

Synthese von $\text{PYR}-(\text{ZnEt})_2$ (24). Diese Verbindung konnte analog zu $\text{PARA}-(\text{ZnEt})_2$ (23) synthetisiert werden. Nach einer Stunde bei RT wurde $\text{PYR}-(\text{ZnEt})_2$ in quantitativer Ausbeute als weißer Feststoff erhalten. Farblose Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißen Hexan-Lösung auf RT erhalten.

Ausbeute: 2.41 g (100 %, Rohausbeute).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.44 (q, $^3J_{\text{H-H}}$ = 8.1 Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.04-1.14 (m, 30H, CH_2CH_3 + $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.64 (s, 6H, CH_3CN), 2.05 (s, 6H, CH_3CN), 3.05 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.96 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.52 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.7 Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.08-7.15 (m, 7H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = -1.46 (CH_2CH_3), 12.4 (CH_2CH_3), 23.4 (CH_3CN), 23.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.9 (CH_3CN), 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 97.5 (CH_3CNCH), 114.5 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 123.9 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 126.1 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 139.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 141.5 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 144.8 (C_q), 161.6 (C_q), 165.7 (C_q), 168.6 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{43}\text{H}_{61}\text{Zn}_2\text{N}_5$: ber.: C 66.32, H 7.90; gef.: C 66.68, H 8.24. Smp.: 175 °C.

Synthese von $\text{META}-(\text{ZnO}_2\text{SEt})_2$ (25). Eine gelbe Lösung von 938 mg (1.21 mmol) $\text{META}-(\text{ZnEt})_2$ wurde in 15 mL Toluol auf -25 °C abgekühlt und mit einem Schlenk-Gefäß, das trockenes, flüssiges SO_2 beinhaltetete, über ein Überdruckventil verbunden. Das SO_2 wurde durch vorsichtiges Erwärmen in die gelbe $\text{META}-(\text{ZnEt})_2$ -Lösung einkondensiert. Dabei verfärbte sich die Lösung sofort tiefrot. Nachdem für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt wurde, ließ man die Lösung vorsichtig auf RT erwärmen. Alle flüchtigen Substanzen wurden vollständig entfernt. In einem späteren Stadium dieses Vorgangs wechselte die Farbe der Lösung wieder zu gelb. Das Rohprodukt konnte durch dreimaliges Waschen mit jeweils 10 mL Hexan gereinigt werden, um einen weißen Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 823 mg (909 μ mol, 75 %).

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): δ = 0.40-0.85 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.10 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.63 (s, 6H, CH_3CN), 2.00-2.15 (m, 4H, CH_2CH_3), 2.26 (s, 6H, CH_3CN), 3.13 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.82 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.05-7.14 (m, 7H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.63 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8): δ = 5.48 (CH_2CH_3), 23.7 (CH_3CN), 24.7 (CH_3CN), 25.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54.0 (CH_2CH_3), 97.1 (CH_3CNCH), 119.5 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 121.8 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.7 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 126.6 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 130.0 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 143.8 (C_q), 145.4 (C_q), 149.9 (C_q), 166.2 (C_q), 170.1 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{44}\text{H}_{62}\text{Zn}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$: ber.: C 58.34, H 6.90; gef.: C 57.98, H 9.98. Smp.: 258 °C (Zers.).

Synthese von $\text{PYR}-(\text{ZnO}_2\text{SEt})_2$ (26). Diese Verbindung konnte analog zu $\text{META}-(\text{ZnO}_2\text{SEt})_2$ synthetisiert werden. Nach Entfernen der flüchtigen Substanzen wurde das Produkt durch zweimalige Extraktion mit jeweils 6 mL Benzol isoliert. Gelbe Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer heißen Hexan/THF-Lösung (8:1) auf -28 °C erhalten.

Ausbeute: 538 mg (49 %, kristallin).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.59 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.14 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.32 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.68 (s, 6H, CH_3CN), 2.00 (s, 6H, CH_3CN), 2.24 (m, 4H, CH_2CH_3), 3.44 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.74 (s, 2H, CH_3CNCH), 6.18 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.93 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 7.08 (s, 6H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 6.45 (CH_2CH_3), 24.4 (CH_3CN), 24.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.5 (CH_3CN), 28.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53.6 (CH_2CH_3), 99.0 (CH_3CNCH), 110.4 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.4 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 138.3 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 142.8 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 144.9 (C_q), 160.1 (C_q), 163.5 (C_q), 171.0 (C_q). Elementaranalyse für $\text{C}_{43}\text{H}_{61}\text{Zn}_2\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$: ber.: C 56.95, H 6.78; gef.: C 56.81, H 6.53. Smp.: 235 °C (Zers.).

2.10 Literatur

- 1 L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031.
- 2 a) C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4274; b) Y. Wang, B. Quillian, P. Wie, H. Wang, X.-J. Yang, Y. Xie, R. B. King, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11944; c) M. S. Hill, P. B. Hitchcock, R. Pongtavornpinyo, *Science* **2006**, 311, 1904; d) S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754; e) S. Schulz, D. Schuchmann, U. Westphal, M. Bolte, *Organometallics* **2009**, 28, 1590.
- 3 a) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11583; b) M. Cheng, T. M. Ovitt, P. D. Hustad, G. W. Coates, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1999**, 40, 542; c) B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229; d) A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2001**, 283; e) M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, W. J. Simonsick, *Macromolecules* **2001**, 34, 8851; f) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2785; g) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Chem. Commun.* **2003**, 48.
- 4 L. R. Rieth, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15239.
- 5 a) M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018; b) M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007; c) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738; d) S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14284; e) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2599; f) B. Y. Liu, C. Y. Tian, L. Zhanq, W. D. Yan, W. J. Zhanq, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6243.
- 6 a) J. M. Smith, R. L. Lachicotte, P. L. Holland, *Chem. Commun.* **2001**, 1542; b) J. M. Smith, R. L. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9222; c) B. Bosnich, A. Gavrilova, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 349.
- 7 a) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, P. Nordund, *Nature* **1993**, 366, 537; b) R. E. Stenkamp, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 715; c) E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science* **1995**, 268, 998; d) N. Strater, T. Klabunde, T. Paul, H. Witzel, B. Krebs, *Science* **1995**, 268, 1489; e) C. Gerdemann, C. Eicken, B. Krebs, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 183; f) Z. F. Kanyo, L. R. Scolnick, D. E. Ash, D. W. Christianson, *Nature* **1996**, 383, 554.
- 8 a) S. Y. Lee, S. J. Na, H. Y. Kwon, B. Y. Lee, S. O. Kang, *Organometallics* **2004**, 23, 5382; b) B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S. Han, H. Yun, H. Lee, Y.-W. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3031.
- 9 G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618.
- 10 N. F. Curtis in *Comprehensive Coordination Chemistry*; G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Eds.; Pergamon: Oxford U.K., 1987; Vol. 2, 21.1.
- 11 a) L. Bourget-Merle, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4357; b) D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultzs, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5182.
- 12 R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832.
- 13 Der Bereich der Metall...Metall Abstände basiert auf einfachen geometrischen Berechnungen, in denen M-O und M-N Abstände von 2.5 Å postuliert werden. Die Rotation um die N-C_(Brücke)-Bindung ist erlaubt.
- 14 M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *Dalton Trans.* **2001**, 3465.
- 15 a) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354; b) M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 157.
- 16 R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3232.
- 17 M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717.
- 18 A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hornmrium, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 3088.

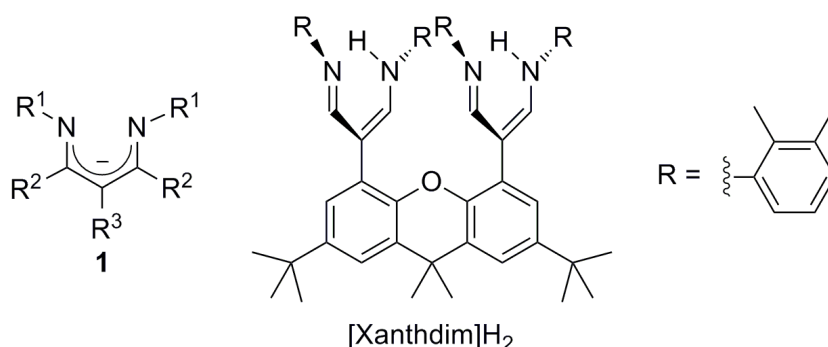
- 19 H. Hao, H. W. Roesky, Y. Ding, C. Cui, M. Schorman, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, B. Žemva, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 115, 143.
- 20 S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754.
- 21 R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, 22, 211.
- 22 M. F. Pilz, C. Limberg, B. B. Lazarov, K. C. Hultzsich, B. Ziemer, *Organometallics* **2007**, 26, 3668.
- 23 A. G. Avent, M. R. Grimm, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2005**, 278.
- 24 S. C. Sockwell, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3393.
- 25 a) K. Yu, C. W. Jones, *Organometallics* **2003**, 22, 2571; b) R. Duchateau, W. J. van Meerendonk, S. Huijser, B. B. P. Staal, M. A. van Schilt, G. Gerritsen, A. Meetsma, C. E. Koning, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, *Organometallics* **2007**, 26, 4204.
- 26 Y. Tang, W. S. Kassel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 359.
- 27 S. Range, D. F.-J. Piesik, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 22, 3442.
- 28 a) W. J. van Meerendonk, R. Duchateau, C. E. Koning, G.-J. M. Gruter, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 382; b) C. T. Cohen, C. M. Thomas, K. L. Peretti, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Dalton Trans.* **2006**, 237.
- 29 a) C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11404; b) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11911.
- 30 D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultzsich, *Dalton Trans.* **2005**, 1565.
- 31 Y. Yao, M. Xue, Z. Zhang, R. Jiao, Y. Zhang, Q. Shen, W. Wong, K. Yu, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 678, 108.
- 32 J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, R. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- 33 D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 107.
- 34 M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96.

3. Kapitel

[Xanthdim]²⁻: Ein dianionischer Bis(β -Diiminat)-Ligand mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen in Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexen

3.1 [Xanthdim]H₂

2006 berichteten Limberg *et al.* über die Darstellung eines dianionischen Ligandensystems, das in Anlehnung an seine Verbrückung über ein Xanthen-Gerüst, die 2,3-Dimethyl-substituierten N-Arylringe der β -Diimin-Einheiten und seines dianionischen Charakters als [Xanthdim]H₂ abgekürzt wird.¹ Ein charakteristisches Merkmal für diesen Ligandentyp ist die parallele Anordnung der beiden β -Diimin-Einheiten zueinander.²



Es wurde bereits ein Fe(II)-Komplex dieses Liganden publiziert, der mit Sauerstoff zu einer Fe(III)-O-Fe(III)-Verbindung reagiert.³ Darüber hinaus fanden Limberg *et al.* kürzlich heraus, dass ein entsprechender Cu(I)-Komplex durch Aktivierung von Sauerstoff wirksam in der Kupplung von Phenolen ist.⁴ In diesen Übergangsmetall-Komplexen binden die β -Diiminat-Liganden des [Xanthdim]²⁻-Gerüsts in dem Bindungstyp **A** an die Übergangsmetalle, während für β -Diketimate **1** ein weitaus größeres Spektrum von Bindungstypen beobachtet wird (**A** – **H**, Abb. 3.1).⁵

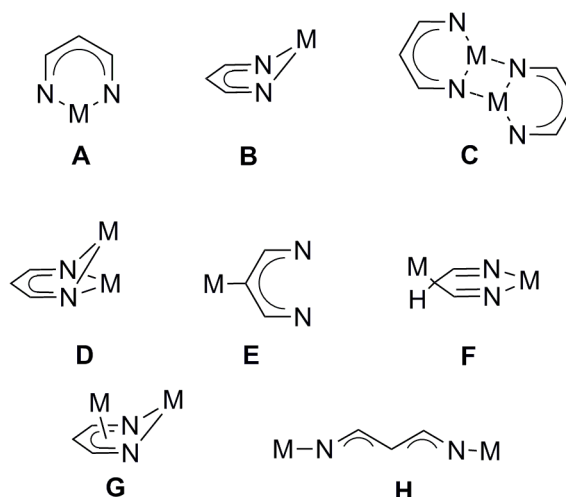


Abb. 3.1: Charakteristische Bindungstypen für β -Diiminat-Liganden. Zur besseren Übersicht ist lediglich das Ligandengerüst exklusive aller Substituenten gezeigt.

Weiterhin wurde über die Synthese zweikerniger Zink-Komplexe berichtet (Abb. 3.2) und deren Eigenschaften in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersucht.⁶ Diese erwiesen sich bei CO₂-Drücken von 8 bar und Temperaturen von 50-75 °C mit einer TOF von < 10 h⁻¹ als mäßig aktiv. Dabei variierte der Anteil der Carbonatverbrückungen der Copolymere in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zwischen 50 und 91 %. Die erhaltenen Polycyclohexencarbonate zeigten zudem relativ breite Molmassenverteilungen (PDI = 1.7-3.9).

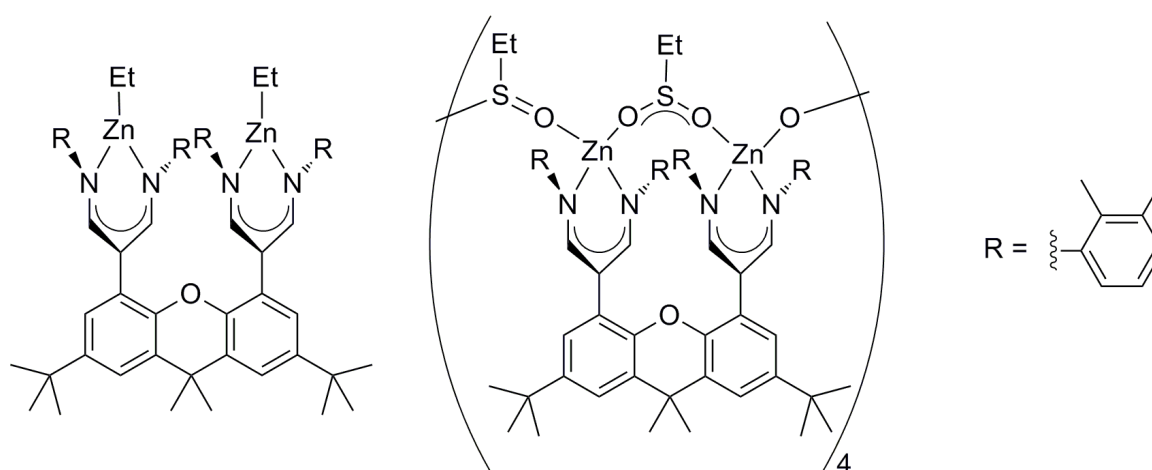


Abb. 3.2: Bimetallische Xanthdim-Zink-Komplexe zur alternierenden Copolymerisation.

In Kapitel 2 wurden diverse zweikernige Mg-, Ca- und Zn-Bis(β -Diketiminat)-Komplexe vorgestellt und ihre Eigenschaften in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersucht. Hierbei waren die Mg- und Ca-Komplexe inaktiv, während die dargestellten Zn-Komplexe in Abhängigkeit vom Liganden teilweise eine

äußerst hohe Aktivität aufwiesen. Obgleich die synthetisierten Xanthdim-Zn-Komplexe eine recht mäßige Aktivität besitzen, sind die entsprechenden Mg- und Ca-Verbindungen und ihre Eigenschaften in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ völlig unbekannt. In einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Limberg von der Humboldt-Universität Berlin, die freundlicherweise den Liganden zur Verfügung gestellt hat, sollte zunächst die Darstellung von bimetallicen Mg- und Ca-Komplexen der Form [Xanthdim](MR)₂ angestrebt und die Rolle des Schlenk-Gleichgewichts auf die Stabilität der Komplexe untersucht werden. In einem zweiten Schritt sollte die katalytische Aktivität dieser Verbindungen in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersucht werden.

3.2 Umsetzungen von [Xanthdim]H₂ mit M[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ (M = Mg, Ca)

Die Umsetzung von [Xanthdim]H₂ mit zwei Äquivalenten Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ ergab nach 16 Stunden bei 70 °C in Benzol die gewünschte heteroleptische Mg-Verbindung [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂ (**2**) in 64 %-iger kristalliner Ausbeute (Abb. 3.3).

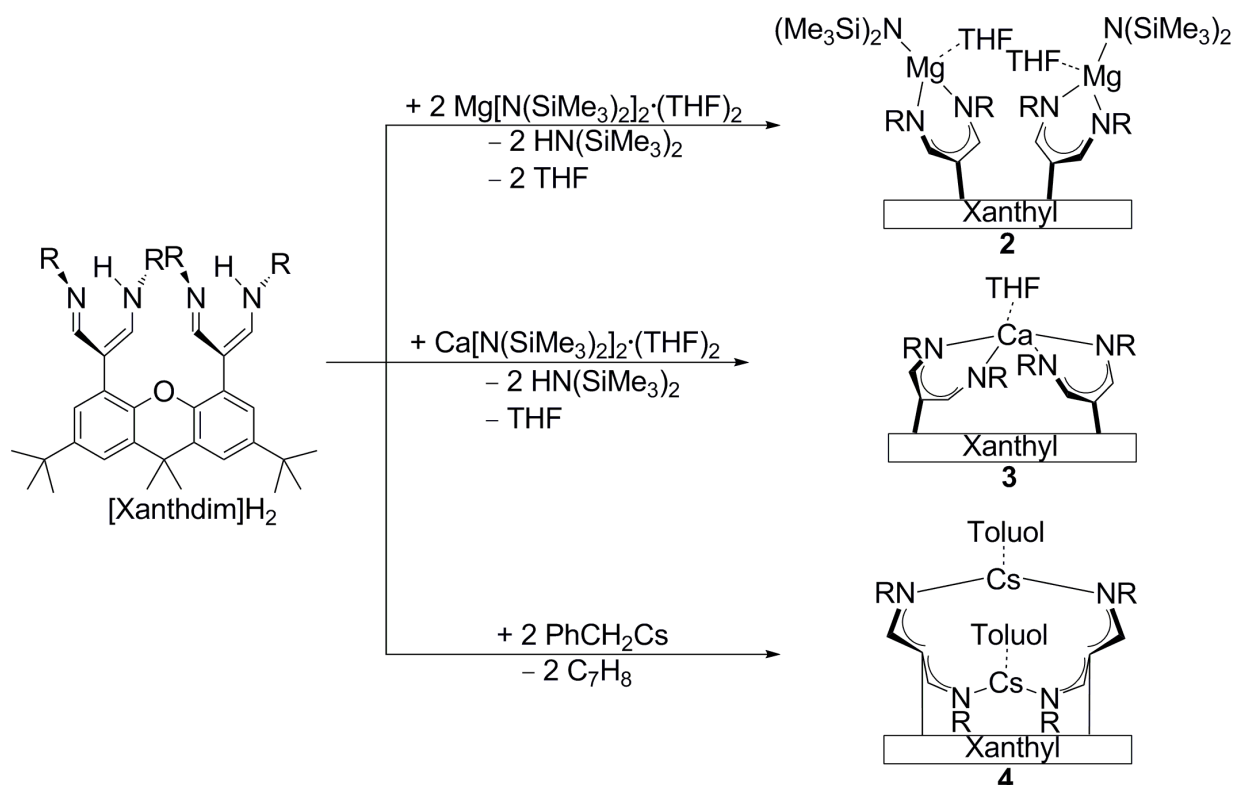


Abb. 3.3: Darstellung der Mg-, Ca- und Cs-Komplexe. Die Brücke ist mit Xanthyl abgekürzt.

Dabei erweist sich **2** auch unter Rückfluss in Benzol stabil gegenüber Ligandenaustausch-Reaktionen und das Schlenk-Gleichgewicht liegt vollständig auf der Seite der heteroleptischen Verbindung. Kristalle in Form von gelben Stäbchen konnten durch langsames Abkühlen einer benzolischen Lösung erhalten werden.

Die Kristallstruktur zeigt einen monomeren, nicht symmetrischen Komplex (Abb. 3.4, Tabelle 3.1). Mg²⁺ ist an eine β -Diiminat-Einheit, sowie an einen (Me₃Si)₂N⁻-Liganden gebunden und kristallisiert im Gegensatz zu dem mononuklearen Magnesium-Komplex (DIPP-nacnac)MgN(SiMe₃)₂⁷ mit einem THF-Molekül pro Magnesium. Die Koordinationssphäre des tetrakoordinierten Mg²⁺ kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Die Bindungslängen zum Magnesium sind gut vergleichbar mit dem einkernigen Mg-THF-Komplex (DIPP-nacnac)Mg(*i*Pr)₂·THF.⁸ Die β -Diiminat-Einheiten binden an Mg²⁺ in der typischen U-Konformation und zeigen Bindungstyp **B** (Abb. 3.1). Es gibt keine Hinweise auf zusätzliche agostische Wechselwirkungen.

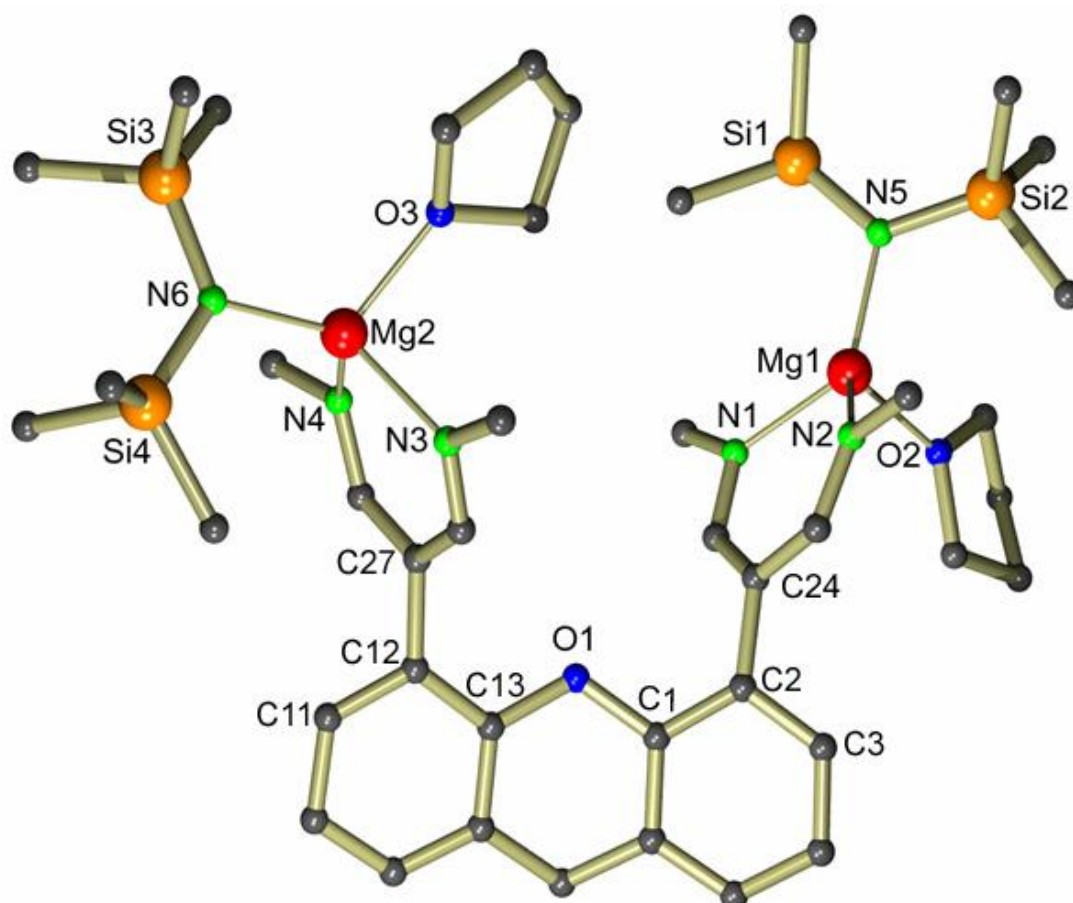
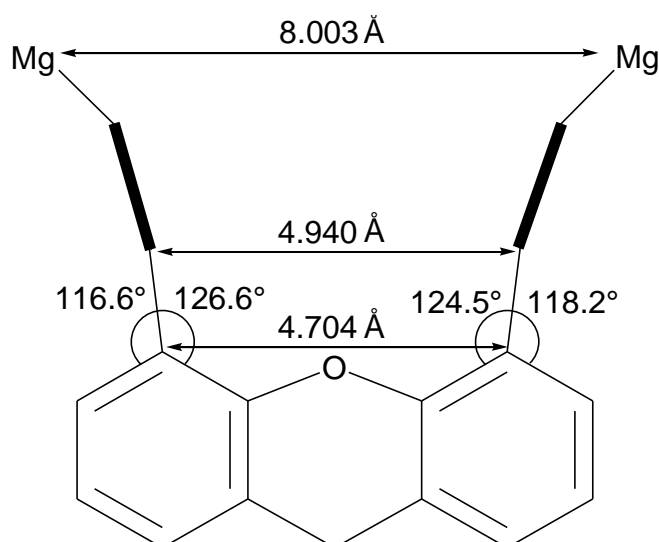


Abb. 3.4: Kristallstruktur von **2**. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und Alkylgruppen des Xanthen-Gerüsts, sowie lediglich die C_{ipso}-Atome der N-Arylgruppen gezeigt.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂.

Mg1-N1	2.081(3)	Mg2-N3	2.086(3)	C1-C2-C24	124.5(2)
Mg1-N2	2.071(3)	Mg2-N4	2.072(3)	C3-C2-C24	118.2(1)
Mg1-N5	1.992(3)	Mg2-N6	2.011(3)	C11-C12-C27	116.6(1)
Mg1-O2	2.072(3)	Mg2-O3	2.058(3)	C13-C12-C27	126.6(1)
Mg1...Mg2	8.003(3)				

Infolge der raumfüllenden MgN(SiMe₃)₂·THF-Gruppierung liegen in der Struktur von **2** große Spannungen vor (Abb. 3.5). So sind beide β -Diiminat-Einheiten voneinander abgewandt. Der äußere C3-C2-C24-Winkel ist dabei relativ klein (118.2(1)°), während der innere C1-C2-C24-Winkel vergrößert ist (124.5(2)°). Im Falle der zweiten β -Diiminat-Einheit beträgt der Unterschied sogar 10° (116.6(1)° für den äußeren C11-C12-C27- und 126.6(1)° für den inneren C13-C12-C27-Winkel). Als Resultat dieser ungewöhnlichen Verzerrung vergrößert sich der C24...C27-Abstand (4.940(3) Å) im Vergleich zu den beiden Xanthen *C_{ipso}*-Atomen C2...C12 (4.704(3) Å). Der Winkel zwischen dem C2-C24-Vektor und der NCCCN-Ebene beträgt 11.9(2)°. Für den C12-C27-Vektor wird sogar eine Abweichung von 13.1(2)° gefunden. Beide Magnesiumionen liegen außerhalb der NCCCN-Ebene (0.600(1) Å für Mg1, 0.502(1) Å für Mg2). Angesichts dieser enormen Verzerrungen beträgt der Mg1...Mg2-Abstand 8.003(3) Å und misst somit nahezu den doppelten Wert wie zwischen den *C_{ipso}*-Atomen C2 und C12 (4.704(5) Å).

**Abb. 3.5:** Charakteristische Verzerrungen in **2**.

Ding *et al.* berichteten 2006 erstmals über das Potential von bimetallicen Mg-Komplexen in der alternierenden Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO₂.⁹

Bereits bei extrem niedrigen CO₂-Drücken von 1 bar zeugten die Komplexe von hoher Aktivität. Der dargestellte Mg-Komplex [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂ (**2**) zeigte jedoch unter wesentlich höheren CO₂-Drücken von 10 bar und Temperaturen von 60-100 °C keine Aktivität. Wir vermuten, dass im Falle von **2** die parallele Anordnung der beiden β-Diiminat-Einheiten die Inaktivität hervorruft, indem eine Kommunikation zwischen den Metallen verhindert wird. Ebenso ist anzunehmen, dass die raumfüllende MgN(SiMe₃)₂·THF-Gruppierung die Inaktivität hervorruft.

Entsprechende Versuche eine analoge bimetallische, heteroleptische Ca-Verbindung darzustellen waren erfolglos. Erhitzen einer benzolischen Lösung von [Xanthdim]H₂ und zwei Äquivalenten Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ bei 70 °C über Nacht führte zu einer zweifachen Deprotonierung des Liganden. Die Bildung des mononuklearen Ca-Komplexes [Xanthdim](Ca·THF) **3** konnte exklusiv beobachtet werden. ¹H NMR Studien belegten, dass die gewünschte heteroleptische Ca-Verbindung nicht gebildet wurde. Durch Umsetzung von [Xanthdim]H₂ mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ in einem Verhältnis von 1:1 und Umkristallisation aus heißem Hexan wurde **3** in hoher, kristalliner Ausbeute erhalten (Abb. 3.3). [Xanthdim](Ca·THF) kristallisiert als Monomer mit nicht-kristallographischer, ungefährender C₂-Symmetrie aus (Abb. 3.6, Tabelle 3.2).

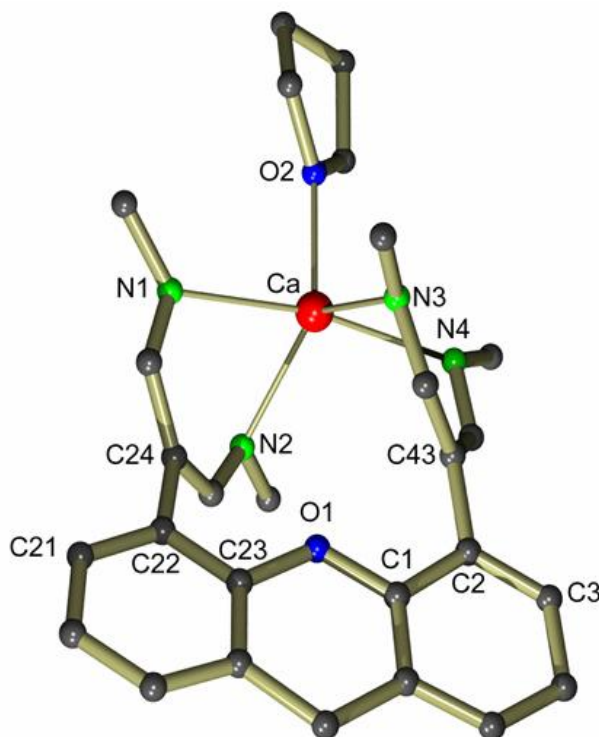
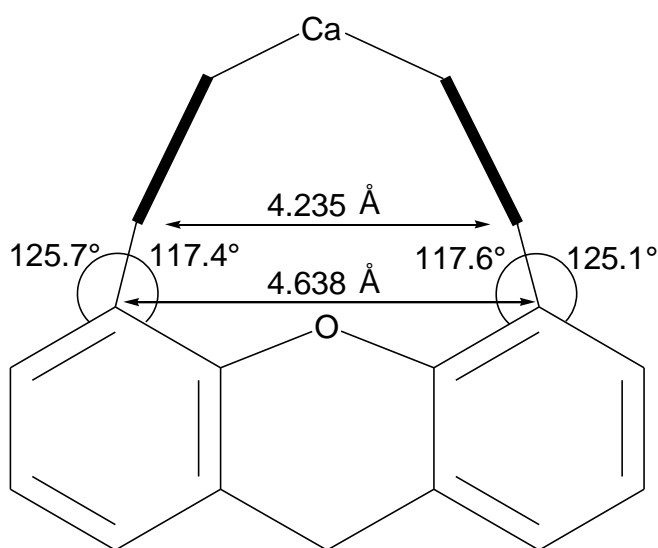


Abb. 3.6: Kristallstruktur von **3**. Aus Gründen der Übersicht sind keine H-Atome und Alkylgruppen des Xanthen-Gerüsts, sowie lediglich die C_{ipso}-Atome der N-Arylgruppen gezeigt.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für [Xanthdim](Ca·THF).

Ca-N1	2.427(2)	C1-C2-C43	117.6(2)	N1-Ca-N2	76.8(2)
Ca-N2	2.385(2)	C3-C2-C43	125.1(2)	N3-Ca-N4	78.0(2)
Ca-N3	2.365(2)	C21-C22-C24	125.7(2)		
Ca-N4	2.424(2)	C23-C22-C24	117.4(2)		

Die β -Diiminat-Einheiten koordinieren *face-on* zum Ca^{2+} -Ion. Die Koordinationssphäre um Ca^{2+} wird durch ein zusätzliches THF-Molekül abgesättigt. Die durchschnittliche $\text{Ca}\cdots\text{N}$ -Entfernung von 2.400(2) Å ist geringfügig länger als im homoleptischen $(\text{DIPP-nacnac})_2\text{Ca}$ -Komplex (2.379(1) Å).¹⁰ Es ist anzunehmen, dass der zusätzliche THF-Ligand in **3** diesen Unterschied verursacht. Des Weiteren gibt es keine nachweisbaren Kontakte zum Sauerstoffatom des Xanthen-Gerüsts. Der $\text{Ca}\cdots\text{O1}$ -Abstand beträgt 4.125(4) Å. Die beobachtete *face-on* Koordination der β -Diiminat-Einheiten zu Ca^{2+} ist ziemlich ungewöhnlich und resultiert in einer Verzerrung der Winkel zwischen dem Xanthen-Gerüst und den NCCCN-Ebenen (Abb. 3.7). Dabei sind die beiden β -Diiminat-Einheiten zueinander orientiert. Im Gegensatz zu **2** sind die inneren Winkel der C_{ipso} -Atome C2 und C22 des Xanthen-Liganden kleiner als 120° (z. B. C1-C2-C43: $117.6(2)^\circ$) und die äußeren zur jeweiligen β -Diiminat-Einheit stark vergrößert (z. B. C3-C2-C43: $125.1(2)^\circ$). Der Winkel zwischen dem C2-C43-Vektor und der entsprechenden NCCCN-Ebene beträgt $2.8(2)^\circ$, während für den C22-C24-Vektor sogar ein Wert von $8.7(2)^\circ$ gefunden wird. Die Entfernung des Ca^{2+} -Ions zu den beiden β -Diiminat-Einheiten beträgt 1.576 Å bzw. 1.668 Å.

**Abb. 3.7:** Charakteristische Verzerrungen in **3**.

3.3 Umsetzungen von [Xanthdim]H₂ mit Benzylcäsium

Da im Falle der dargestellten Mg- und Ca-Verbindungen **2** und **3** überaus ungewöhnliche Bindungsverhältnisse vorgefunden und bisher lediglich die Lithium-¹ und Kalium-Komplexe¹¹ dieses Ligandentyps beschrieben wurden, galt unser besonderes Augenmerk der Synthese einer entsprechenden Cäsium-Verbindung. Weiterhin sind Alkalimetall-Komplexe bedeutende Ausgangsverbindungen in der Synthese von Metall-Komplexen. In der Reihe der Alkalimetalle weisen Komplexe mit dem gleichen Liganden häufig interessante unterschiedliche Bindungsverhältnisse auf.

Das dicäsierte Produkt konnte durch Zugabe eines Überschusses von Benzylcäsium zu einer benzolischen Lösung von [Xanthdim]H₂ bei Raumtemperatur und anschließender Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute als orange-farbiger Feststoff isoliert werden (Abb. 3.3). Langsames Abkühlen einer heißen Toluol-Lösung führte zur Kristallisation von [Xanthdim](Cs·Toluol)₂ (**4**). Der bimetallische Cäsium-Komplex kristallisiert als Monomer mit nicht-kristallographischer, annähernder C₂-Symmetrie (Abb. 3.8, Tabelle 3.3). Dabei zeigt die Kristallstruktur eine vollständig unterschiedliche Koordination zu den β-Diiminat-Liganden als die Lithium-Struktur in [Xanthdim](Li·(OEt₂)₂)₂.¹ Vergleichbar zu der Dikalium-Struktur zeigt auch hier der Ligand eine W-Konformation (Typ **H**), während der Lithium-Komplex Bindungstyp **A** aufweist (Abb. 3.1). Infolge der enormen Größe der Cs⁺-Ionen wird dieser Bindungstyp vermutlich bevorzugt und erlaubt darüber hinaus weitere Kontakte der Metallionen mit dem Xanthen-Gerüst. Beschrieben wurde der Bindungstyp **H** bereits in einem β-Diketiminat-Kalium-Komplex, der eine polymere Struktur ausbildet.¹² In **4** findet die Absättigung der Koordinationssphäre jedoch intramolekular statt. Beide Cs⁺-Ionen überbrücken beide β-Diiminat-Einheiten und sind am O-Atom des Xanthen-Gerüsts, wie auch an Toluol gebunden. Die Koordinationssphäre wird ferner durch agostische Wechselwirkungen zwischen Cs1 und C61 (3.599(6) Å), sowie Cs2 und C44 (3.594(6) Å) abgesättigt. Drei von vier Cs-N-Bindungen zeigen ähnliche Bindungslängen im Bereich von 3.003(4) Å - 3.061(4) Å (Cs1...N1: 3.145(4) Å). Der durchschnittliche Abstand zum O-Atom des Xanthen-Gerüsts beträgt 3.215(4) Å und ist somit länger als im Vergleich zu Cs/THF-Abständen in Methandiid-Komplexen (Durchschnittswert: 3.099(16) Å)¹³ und in Allyl-Komplexen (Durchschnittswert: 2.93(5) Å).¹⁴ Der Cs1-O1-Cs2-Bindungswinkel beträgt 171.7(1)° und ist damit weiter als im vergleichbaren Kalium-Komplex (161.8(1)°).¹¹ Die beiden C-C- und C-N-

Bindungslängen innerhalb der β -Diiminat-Einheiten sind nahezu identisch. Aus diesem Grund kann eine vollständige Delokalisierung der negativen Ladung angenommen werden. Der Cs1...Cs2-Abstand beträgt 6.284(2) Å.

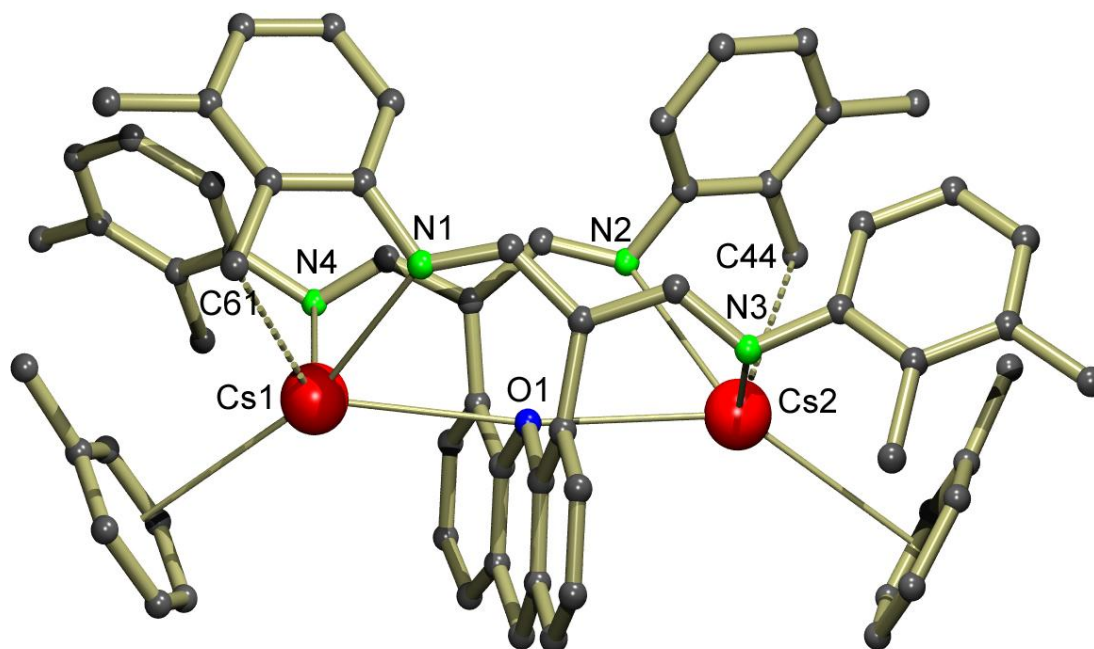


Abb. 3.8: Kristallstruktur von **4**. Alle H-Atome und Alkylgruppen des Xanthen-Gerüsts sind aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Agostische Wechselwirkungen werden gestrichelt dargestellt.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für [Xanthdim](Cs·Toluol)₂.

Cs1-N1	3.145(4)	Cs2-N2	3.041(4)	Cs1-O1-Cs2	171.7(1)
Cs1-N4	3.003(4)	Cs2-N3	3.061(4)		
Cs1-O1	3.300(4)	Cs2-O1	3.129(3)		
Cs1...Ar _{Zentrum}	3.308(3)	Cs2...Ar _{Zentrum}	3.325(3)		
Cs1...C61	3.599(6)	Cs2...C44	3.594(6)		
Cs1...Cs2	6.284(2)				

3.4 Zusammenfassung

Durch Deprotonierung von [Xanthdim]H₂ konnten sowohl die zweikernigen Komplexe [Xanthdim](Cs·Toluol)₂ und [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂, als auch der einkernige Komplex [Xanthdim](Ca·THF) synthetisiert werden. Alle Komplexe wurden hinreichend mittels NMR und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der heterolep-tische Magnesium-Komplex [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂ (**2**) zeichnet sich durch beträchtliche Spannungen des Xanthdim-Liganden auf Grund der sterisch sehr anspruchsvollen Amid-THF-Gruppierung aus. Der Mg...Mg-Abstand von 8.003(3) Å

ist unserer Kenntnis nach der längste, je beobachtete Abstand in bimetalischen Magnesium-Komplexen und unterstreicht die enorme Flexibilität des Liganden. In der alternierenden Copolymerisation von CHO und CO₂ erwies sich der Komplex als inaktiv. Umsetzungen mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ ergaben exklusiv den mononuklearen Calcium-Komplex [Xanthdim](Ca·THF) (**3**). Auch in diesem Komplex ist der Ligand stark verzerrt, so dass ein einzelnes Calciumzentrum von beiden β-Diiminat-Einheiten verbrückt wird. Diese ungewöhnliche Koordination bietet eine freie Koordinationsstelle für neutrale Liganden am Calcium und könnte so Lewis-Säure katalysierte Reaktionen ermöglichen. Im Falle des Cs-Komplexes (**4**) liegt der Bindungstyp **H** vor. Beide β-Diiminat-Liganden sind in einer W-Konformation zu den Metallionen orientiert. Für größere Metalle ist diese Konformation vermutlich durch zusätzliche Metall-Sauerstoff-Wechselwirkungen mit dem Sauerstoffatom des Xanthen-Gerüsts begünstigt.

3.5 Experimenteller Teil

Generelles. Benzylcäsium wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert.¹³ Der Ligand [Xanthdim]H₂ wurde freundlicherweise von der Arbeitsgruppe Limberg zur Verfügung gestellt.¹

Synthese von [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂ (2**).** 453 mg (518 μmol) [Xanthdim]H₂ und 536 mg (1.10 mmol) Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ wurden in 10 mL Benzol gelöst und 16 Stunden bei 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf die Hälfte konzentriert und langsam auf 5 °C abgekühlt, um hellgelbe Stäbchen der Zusammensetzung [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂ zu erhalten.

Ausbeute: 462 mg (333 μmol, 64 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 (s, 36H, (Si(CH₃)₃)₂), 1.22 (m, 8H, THF), 1.44 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.69 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2.03 (s, 12H, CH₃), 2.40 (s, 12H, CH₃), 3.75 (m, 8H, THF), 6.85 (d, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 4H, CH_(N-Aryl)), 6.94 (ps-t, 4H, CH_(N-Aryl)), 7.15 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, CH_(N-Aryl)), 7.40 (s, br, 2H, CH_(Xanth.)), 7.46 (d, ⁴J_{H-H} = 2.4 Hz, 2H, CH_(Xanth.)), 7.97 (s, 4H, NCH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 6.41 (Si(CH₃)₃)₂), 17.0 (CH_{3(N-Aryl)}), 21.1 (CH_{3(N-Aryl)}), 25.3 (THF), 32.1 (C(CH₃)₃), 34.2 (C(CH₃)₂), 34.7 (C_q), 35.8 (C_q), 70.2 (THF), 104.1 (C_q), aromatisch: 121.2, 123.0, 126.4, 126.7, 130.0,

130.1, 131.0, 131.1, 139.0, 145.2, 147.0, 152.9, 165.5 (NCH). Elementaranalyse für $C_{81}H_{120}Mg_2N_6O_3Si_4$: ber.: C 70.15, H 8.72; gef.: C 70.72, H 8.56.

Synthese von [Xanthdim](Ca·THF) (3). 37.9 mg (43.3 μ mol) [Xanthdim] H_2 und 22.7 mg (44.9 μ mol) $Ca[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (THF)_2$ wurden in 400 μ L Benzol gelöst und über Nacht bei 70 °C erhitzt. Nachdem die Lösung vollständig eingeeengt wurde, konnte **3** durch Zugabe von 200 μ L heißem Hexan in Form von gelben Plättchen erhalten werden.

Ausbeute: 35.1 mg (35.6 μ mol, 82 %, kristallin).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.01 (m, 4H, THF), 1.33 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.77 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 2.14 (s, 12H, CH_3), 2.27 (s, 12H, CH_3), 3.16 (m, 4H, THF), 6.36-6.42 (m, 4H, $CH_{(N-Aryl)}$), 6.78-6.82 (m, 8H, $CH_{(N-Aryl)}$), 7.48 (d, $^4J_{H-H}$ = 2.2 Hz, 2H, $CH_{(Xanth.)}$), 7.57 (d, $^4J_{H-H}$ = 2.4 Hz, 2H, $CH_{(Xanth.)}$), 8.01 (s, 4H, NCH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 14.6 ($CH_{3(N-Aryl)}$), 20.8 ($CH_{3(N-Aryl)}$), 25.1 (THF), 31.1 ($C(CH_3)_3$), 32.1 ($C(CH_3)_2$), 34.9 (C_q), 36.6 (C_q), 69.0 (THF), 99.7 (C_q), aromatisch: 119.7, 120.3, 124.8, 124.9, 126.9, 129.0, 131.7, 132.8, 136.9, 145.2, 149.9, 154.2, 160.6 (NCH). Elementaranalyse für $C_{65}H_{76}CaN_4O_2$: ber.: C 79.23, H 7.77; gef.: C 78.82, H 7.83.

Synthese von [Xanthdim](Cs·Toluol) $_2$ (4). 23.5 mg (26.8 μ mol) [Xanthdim] H_2 und 14.9 mg (66.5 μ mol) Benzylcäsium wurden in 500 μ L Benzol vorgelegt und eine Stunde gerührt. Dabei wechselte die Farbe der Lösung sofort von gelb nach orange. Es wurde vom Feststoff abzentrifugiert und vollständig eingeeengt, um nach einstündiger Trocknung bei 80 °C einen gelb-orangen Feststoff in quantitativer Ausbeute zu erhalten. Langsames Abkühlen einer toluolischen Lösung auf RT führte zur Bildung von gelben Nadeln der Zusammensetzung [Xanthdim](Cs·Toluol) $_2$.

Ausbeute: 40.4 mg (100 %, Rohausbeute).

1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.34 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.76 (s, 6H, $C(CH_3)_2$), 2.11 (s, 12H, CH_3), 2.15 (s, 12H, CH_3), 6.53 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.8 Hz, 4H, $CH_{(N-Aryl)}$), 6.84 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.4 Hz, 4H, $CH_{(N-Aryl)}$), 7.11 (ps-t, 4H, $CH_{(N-Aryl)}$), 7.43 (d, $^4J_{H-H}$ = 2.5 Hz, 2H, $CH_{(Xanth.)}$), 7.93 (d, $^4J_{H-H}$ = 2.4 Hz, 2H, $CH_{(Xanth.)}$), 8.09 (s, 4H, NCH). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 14.9 ($CH_{3(N-Aryl)}$), 21.0 ($CH_{3(N-Aryl)}$), 32.1 ($C(CH_3)_3$), 34.9 ($C(CH_3)_2$), 35.0 (C_q), 36.6 (C_q), 106.8 (C_q), aromatisch: 118.0, 121.4, 123.3, 127.7, 127.9, 129.3, 130.7, 134.2, 137.3, 144.6, 146.3, 155.5, 163.6 (NCH). Elementaranalyse für $C_{75}H_{84}Cs_2N_4O$: ber.: C 68.07, H 6.40; gef.: C 67.83, H 6.44.

3.6 Literatur

- 1 M. F. Pilz, C. Limberg, B. Ziemer, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4559.
- 2 Eine präzisere Beschreibung wird mit der Bezeichnung β -Dialdimin-Einheiten getroffen. Jedoch wird auf Grund der in der Literatur nahezu ausschließlich verwendeten Bezeichnung β -Diimin diese im Weiteren beibehalten.
- 3 M. F. Pilz, C. Limberg, S. Demeshko, F. Meyer, B. Ziemer, *Dalton Trans.* **2008**, 1917.
- 4 P. Haack, C. Limberg, B. Ziemer, eingereicht zur Publikation.
- 5 L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031.
- 6 M. F. Pilz, C. Limberg, B. B. Lazarov, K. C. Hultsch, B. Ziemer, *Organometallics* **2007**, 26, 3668.
- 7 A. P. Dove, V. C. Gibson, P. Hornmum, E. L. Marshall, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 3088.
- 8 M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2785.
- 9 Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding, *Macromolecules* **2006**, 39, 128; für einen vergleichbaren Zn-Komplex siehe: Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3668.
- 10 S. Harder, *Organometallics* **2002**, 21, 3782.
- 11 D. F.-J. Piesik, P. Haack, S. Harder, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11259.
- 12 L. Bourget-Merle, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 4357; des Weiteren ist auch ein Lithium-Komplex dieses Bindungstyps bekannt: P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, R. Sablong, *Chem. Commun.* **2002**, 1920.
- 13 L. Orzechowski, G. Jansen, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3825.
- 14 K. T. Quisenberry, C. K. Gren, R. E. White, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *Organometallics* **2007**, 26, 4354.

4. Kapitel

BODDI-H₂: Ein dianionischer β -Oxo- δ -Diimin-Ligand mit monoprotonischem Charakter

4.1 β -Oxo- δ -Diimin-Liganden

Eine weitere Route zu bimetallicen Komplexen stellen β -Oxo- δ -Diimin-Liganden (BODDI-H₂) dar. Das charakteristische Merkmal dieser Systeme ist die unmittelbare Nähe von zwei Bindungstaschen zueinander, die dabei rigide über eine zentrale Ketogruppe verknüpft sind. In der Reihe der folgenden Liganden (Abb. 4.1) kann die Stärke der Koordination an ein Metall wie folgt beschrieben werden: **A** > **B** > **C**. Dabei besitzen sowohl nachac- (**A**) als auch acnac-Liganden (**B**) eine größere Tendenz als Schiff'sche Basen zur Ausbildung von π -Bindungen zum Metall.¹

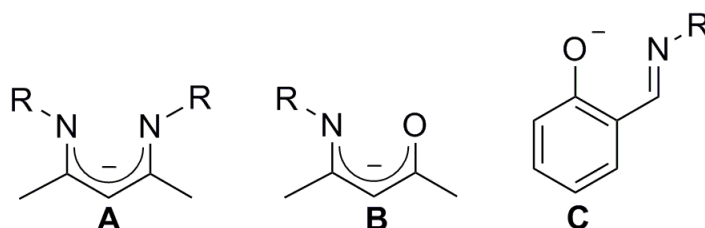


Abb. 4.1: Stickstoffhaltige Liganden.

Die Ligandenklasse der β -Oxo- δ -Diimin-Liganden ist schon seit langer Zeit bekannt. Sowohl N-Alkyl-² als auch N-Aryl-substituierte³ Systeme sind beschrieben worden. Ihre Darstellung gelingt durch Kondensationsreaktion eines Triketons mit zwei Äquivalenten eines Amins (Abb. 4.2).

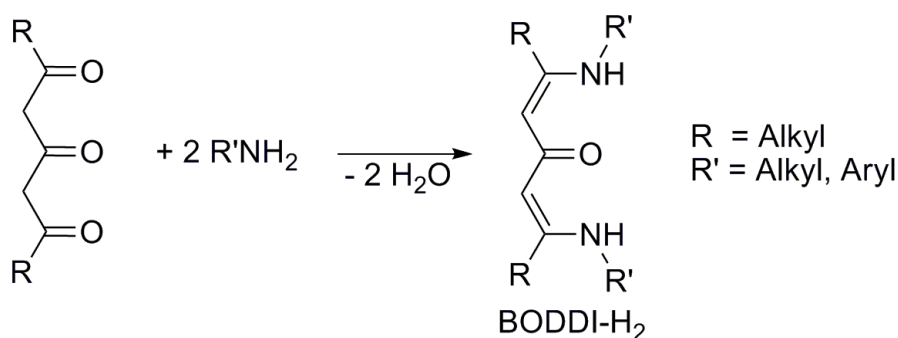


Abb. 4.2: Darstellung von BODDI-Liganden.

Komplexverbindungen dieser Ligandenklasse sind vor allem für makrozyklische Dimere (Abb. 4.3) bekannt,⁴ in denen zwei BODDI-Moleküle über die Stickstoffatome durch kurze Alkylketten oder Phenylgruppen verbunden sind. Die bisher dargestellten Komplexe beschränken sich auf Cu, Ni, Co und V.

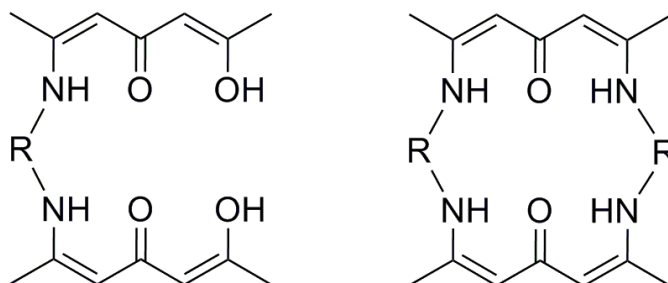


Abb. 4.3: Makrozyklische, dimere BODDI-Systeme.

Coates *et al.* entwickelten 2003 die ersten monomeren, bimetallichen BODDI-Komplexe und gaben auch der Ligandenklasse ihren Namen.⁵ Ausgehend von einem BODDI-Liganden, der zwei 2,6-Diisopropylphenylgruppen enthält (**2**), wurden ein Bis(Zinkethyl)- (**3**) und Bis(Zinkacetat)-Komplex (**4**) synthetisiert (Abb. 4.4).

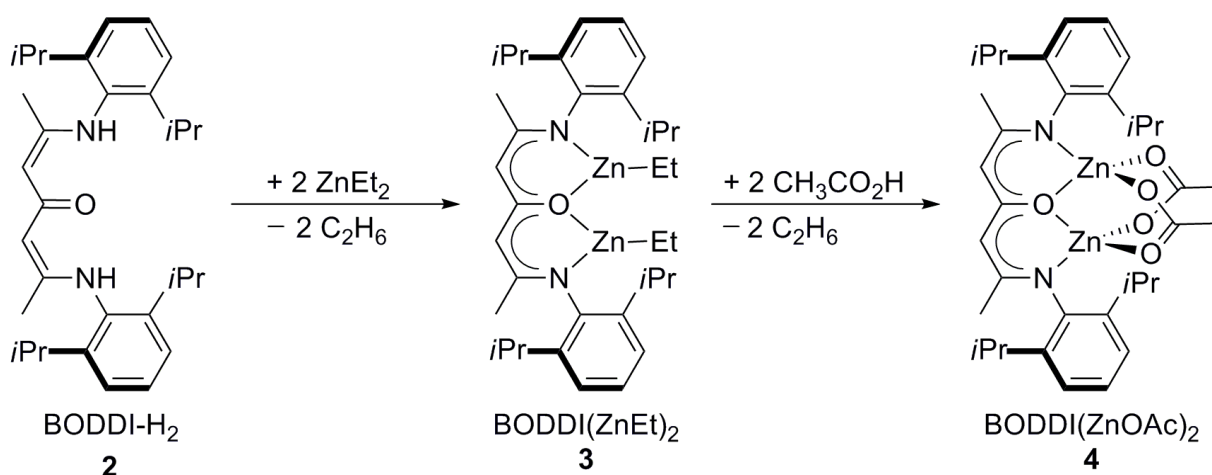


Abb. 4.4: Synthese von zweikernigen, monomeren BODDI-Zink-Komplexen.

Die Darstellung der Zink-Verbindungen erfolgte analog zur Synthese der β -Diketiminat-Komplexe.⁶ Die Reaktivität des Liganden ist dabei vergleichbar mit der von β -Diketiminaten. Das ausgedehnte Rückgrat des Liganden ist in diesem System ebenso planar.

3 und **4** sollten nicht zuletzt wegen ihres bimetallichen Charakters geeignete Katalysatoren zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ darstellen.

Dennoch machten die Autoren keine Aussage über eventuelle Polymerisationseigenschaften der Verbindungen.

Im Gegensatz zu β -Diketiminaten ist das Reaktionsverhalten der BODDI-Liganden nahezu unerforscht und Hauptgruppenmetall-Komplexe sind sogar völlig unbekannt. In einem ersten Schritt sollte daher die Umsetzung von **2** mit diversen Erdalkalimetall-Organen vorgenommen werden, um daraufhin die Eigenschaften geeigneter Komplexe in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ zu untersuchen. Darüber hinaus sollten die bekannten Zink-Komplexe **3** und **4** ebenfalls in ihrer Funktion als Katalysatoren überprüft werden.

4.2 Umsetzungen mit Magnesium- und Calcium-Organen

Zur Darstellung von bimetalischen Komplexen dieses Liganden wurden zunächst die leicht darzustellenden Bis(bis(trimethylsilyl))amide $M[N(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ verwendet. Umsetzungen mit einem oder zwei Äquivalenten $\text{Mg}[N(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ in Benzol, sowie auch in THF ergaben nach drei Stunden die monodeprotonierte Spezies $(\text{BODDI-H})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ (**5**) (Abb. 4.5).

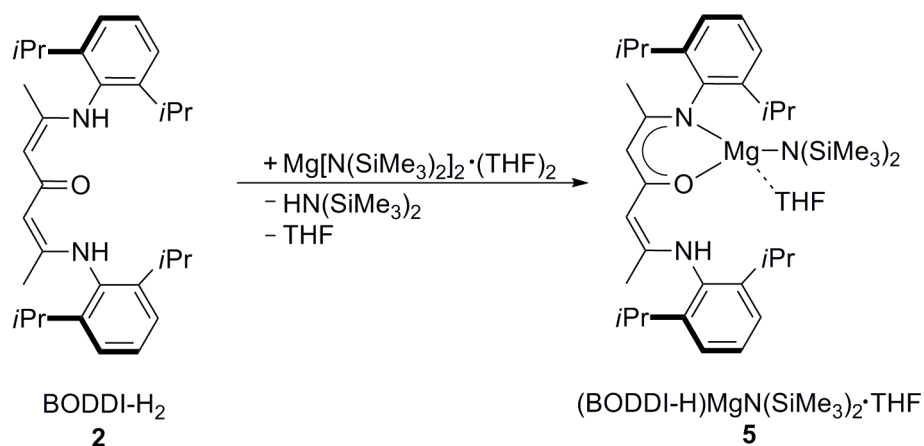


Abb. 4.5: Synthese von $(\text{BODDI-H})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$.

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten, benzolischen Lösung konnten hellgelbe Nadeln in 54 %-iger Ausbeute erhalten werden. **5** kristallisiert als monomerer, nicht-symmetrischer Komplex (Abb. 4.6, Tabelle 4.1). Das acide Wasserstoffatom der Amin-Gruppe konnte lokalisiert und verfeinert werden. Es werden starke N-H...O-Wasserstoffbrücken zu dem zentralen Sauerstoffatom ausgebildet. Mg^{2+} ist an eine

β -Ketiminat-Einheit, einen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Liganden und ein THF-Molekül gebunden. Die Koordinationssphäre des tetrakoordinierten Magnesiums kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Die Bindungslängen der β -Ketiminat-Einheit zum Magnesium sind vergleichbar mit denen in den mononuklearen, homoleptischen Mg-Komplexen **D** und **E** (Abb. 4.7).^{7,8}

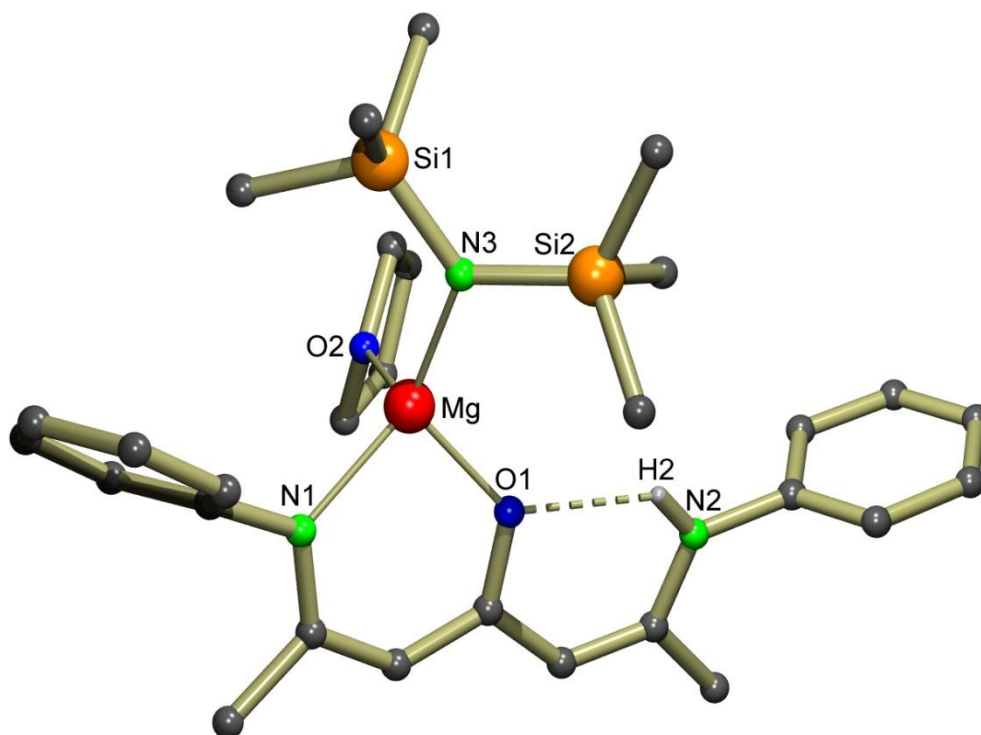


Abb. 4.6: Kristallstruktur von **5**. Zur besseren Übersicht sind mit Ausnahme des Amin-Wasserstoffs H2 keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten der N-Arylgruppen gezeigt.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $(\text{BODDI-H})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$.

Mg-O1	1.944(2)	Mg-N1	2.074(2)	Mg-N3	2.001(2)
N1-Mg-O1	92.4(1)	N3-Mg-O1	118.9(1)	N1-Mg-N3	130.8(1)

Bemerkenswerterweise kann im Verlauf der Umsetzung von BODDI-H₂ mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ im Verhältnis 1:2 in C₆D₆ bei 60 °C auch nach einigen Tagen keine zweite Deprotonierung von $(\text{BODDI-H})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ über ¹H NMR beobachtet werden. Ebenso spielen Ligandenaustausch-Reaktionen entsprechend dem Schlenk-Gleichgewicht sogar im polaren Lösungsmittel THF keine Rolle. Wir vermuten, dass die Abstraktion des zweiten Amin-Protons aus kinetischen Gründen nicht stattfindet.

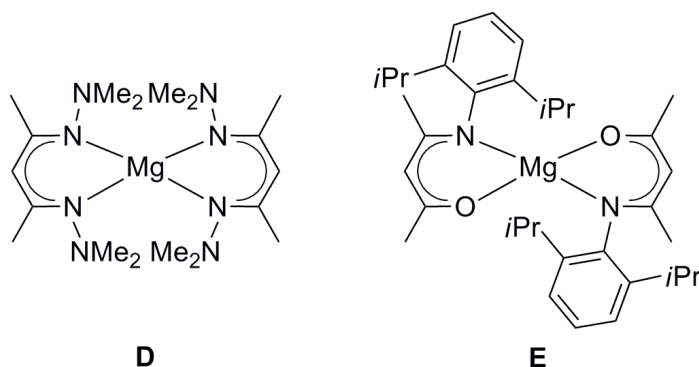


Abb. 4.7: Vergleichbare homoleptische Mg-Komplexe.

Dieses Reaktionsverhalten bietet interessante Möglichkeiten zur Synthese von heterometallischen, zweikernigen Komplexen. Auf Grund der zweiten wesentlich langsamer verlaufenden Deprotonierung sollten durch konsequente Deprotonierungs-Reaktionen gemischt-metallische Komplexe zugänglich sein.

Die erschwerte zweite Deprotonierung des Liganden wird durch weitere ^1H NMR Studien unterstrichen. Diese zeigen, dass die Zugabe der weitaus stärkeren, benzyllischen Base $(\text{DMAT})_2\text{Mg}$ ($\text{DMAT} = o\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{SiMe}_3)$) zu BODDI-H_2 in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{THF}$ einen einkernigen Mg-Komplex (**6**) liefert (Abb. 4.8). ^1H und ^{13}C NMR-Studien der Umsetzung von BODDI-H_2 mit $(t\text{Bu})_2\text{Mg}$ in Benzol belegen ebenfalls die Bildung eines mononuklearen, homoleptischen Mg-Komplexes (**7**).

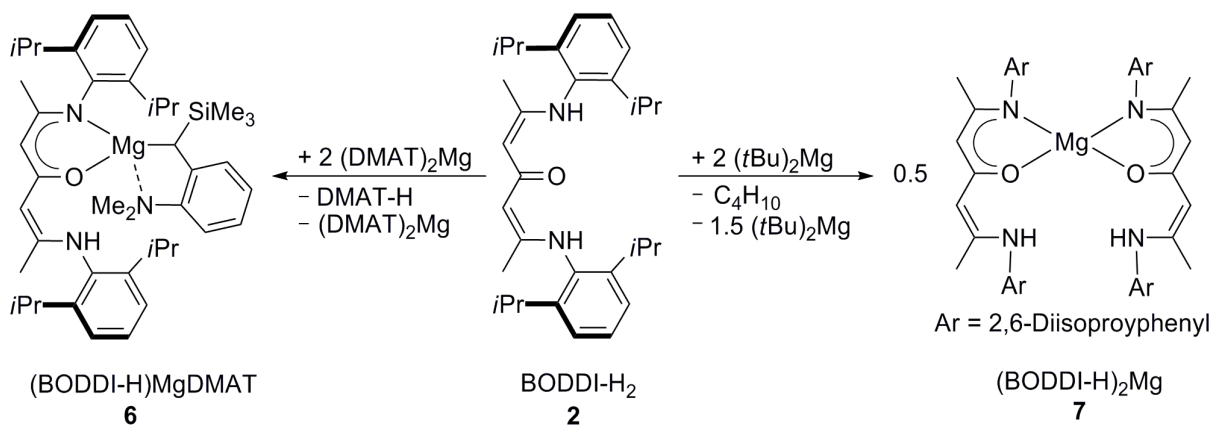


Abb. 4.8: Reaktion von BODDI-H_2 mit $(\text{DMAT})_2\text{Mg}$ und $(t\text{Bu})_2\text{Mg}$.

Analog zur Mg-Chemie wurde die Synthese einer bimetallischen, heteroleptischen Ca-Verbindung angestrebt. Die Umsetzung von BODDI-H_2 mit zwei Äquivalenten $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ergab jedoch nach 66 Stunden bei 70°C in Benzol den homoleptischen, zweikernigen Ca-Komplex (**8**) in 96 %-iger Ausbeute (Abb. 4.9).

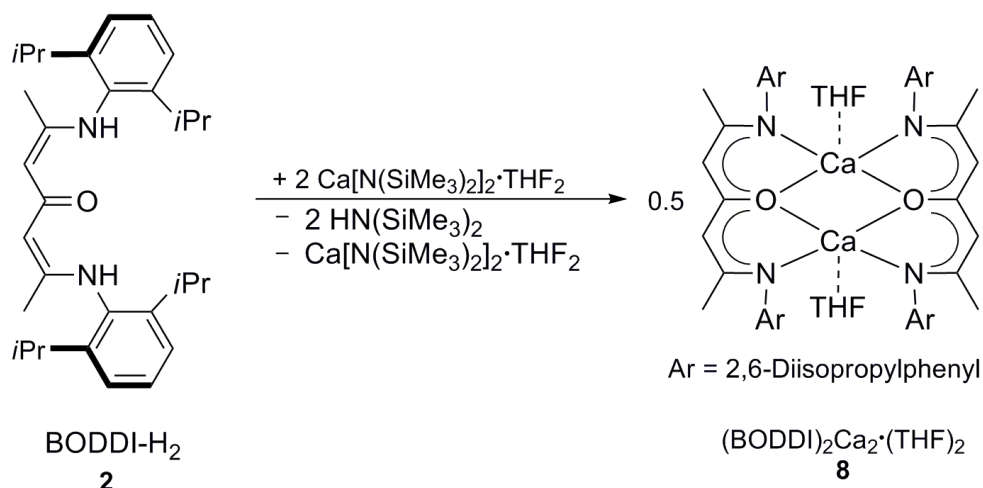


Abb. 4.9: Darstellung von (BODDI)₂Ca₂·(THF)₂.

Langsames Abkühlen einer gesättigten, benzolischen Lösung führte zur Bildung von gelben, dünnen Nadeln (Abb. 4.10, Tabelle 4.2).

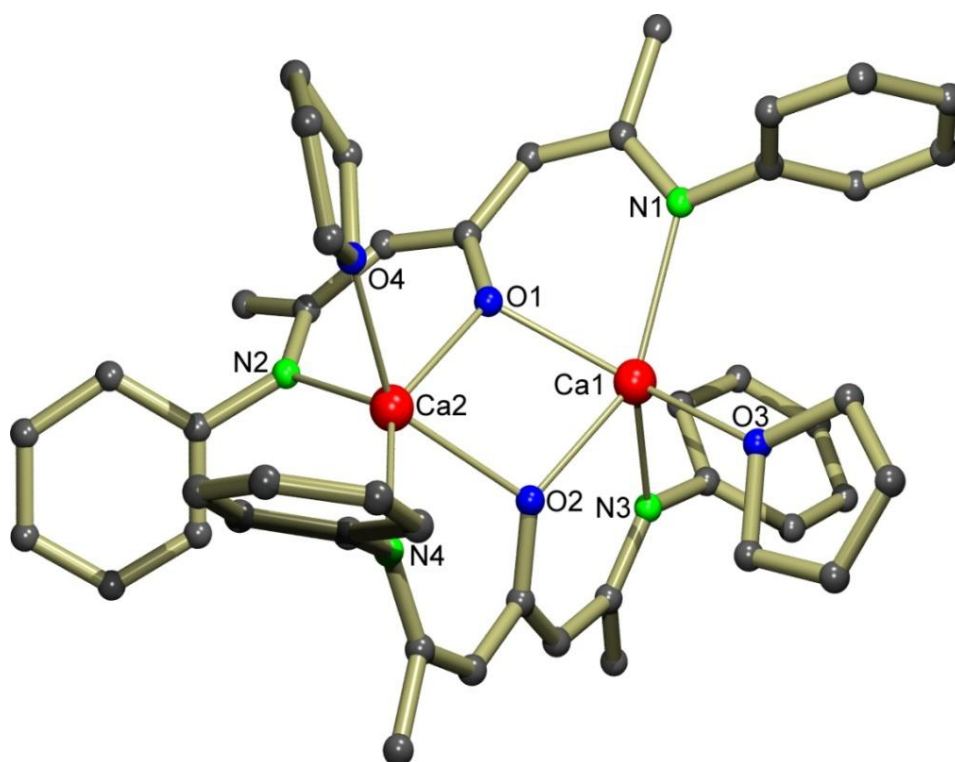


Abb. 4.10: Kristallstruktur von **8**. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten der N-Arylgruppen gezeigt.

Die Kristallstruktur von (BODDI)₂Ca₂·(THF)₂ zeigt einen dimeren Komplex, in dem ein Benzol-Molekül cokristallisiert (nicht dargestellt). Die beiden Sauerstoffatome der β-Oxo-δ-Diimin-Liganden verbrücken beide Ca²⁺-Ionen und spannen dabei einen annähernd planaren Ca₂O₂-Ring auf. Die durchschnittliche Ca···N-Entfernung (2.407(2) Å) ist ähnlich zu der im homoleptischen (DIPP-nacnac)₂Ca-Komplex

(2.379(1) Å).⁹ Der mittlere Ca-O-Abstand zum Liganden (2.271(2) Å) stimmt mit dem heteroleptischen Komplex $\text{Ca}(\text{tmhd})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot (\text{THF})_3]$ -Komplex¹⁰ (tmhd = 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion) und dem homoleptischen, zweikernigen $[\text{Ca}(\mu\text{-OCMeCHCMeNAr})(\text{OCMeCHCMeNAr})]_2$ ¹¹ überein. Die BODDI-Liganden binden jeweils *face-on* wie auch *edge-on* zu den Ca^{2+} -Ionen. Im Falle von Ca1 wird zum Beispiel ein kurzer Abstand zur N3CCCO2-Ebene von 0.308(1) Å und ein langer Abstand zur N1CCCO1-Ebene von 1.106(1) Å gefunden. Der kurze Ca1...Ca2-Abstand von 3.613 Å unterstreicht die Fähigkeit des Liganden, zwei Metalle in unmittelbarer Nähe zu komplexieren.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $(\text{BODDI})_2\text{Ca}_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Ca1-N1	2.416(2)	Ca1-N3	2.381(2)	Ca1-O1	2.290(2)	Ca1-O2	2.256(2)
Ca1-O3	2.393(2)	Ca2-N2	2.405(2)	Ca2-N4	2.426(2)	Ca2-O1	2.254(2)
Ca2-O2	2.285(2)	Ca2-O4	2.388(2)	Ca1...Ca2	3.613		

Der mononukleare Ca-Amid-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ wird durch Umsetzung des Liganden mit zwei Äquivalenten $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ und einem Äquivalent Ca_2 erhalten.¹² Eine analoge Umsetzung von BODDI- H_2 mit vier Äquivalenten $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ und zwei Äquivalenten Ca_2 ergab ausschließlich den homoleptischen Ca-Komplex **8** (Abb. 4.9).

Obgleich die Synthese der heteroleptischen Ca-Verbindung erfolglos war, gelang die Isolierung und Charakterisierung der monodeprotonierten Ca-Spezies **9** in 51 %-iger kristalliner Ausbeute (Abb. 4.11).

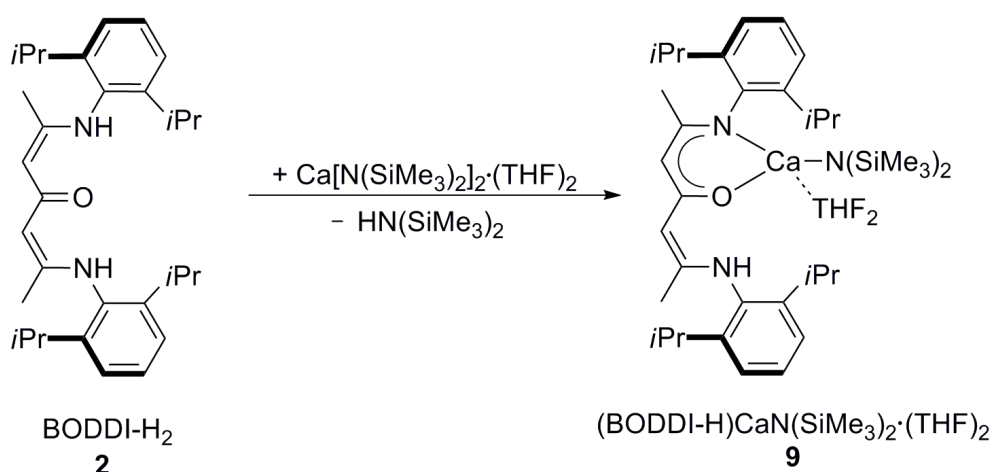


Abb. 4.11: Darstellung von $(\text{BODDI-H})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot (\text{THF})_2$.

Die Synthese von $(\text{BODDI-H})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot (\text{THF})_2$ wurde durch Umsetzung von BODDI- H_2 mit einem Äquivalent $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ vorgenommen. **9** stellt dabei

ein Intermediat in der Synthese von $(\text{BODDI})_2\text{Ca}_2\cdot(\text{THF})_2$ dar und ist des Weiteren wegen seiner gleichzeitigen intrinsischen Acidität und Basizität ausgesprochen außergewöhnlich. Die Calcium-Stickstoff-Bindung besitzt eine hohe Ionizität. Deswegen ist der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$ -Ligand stark basisch. Weiterhin ist der Amin-Wasserstoff äußerst acide, so dass die dargestellte mononukleare Ca-Verbindung eine hohe Instabilität aufweist. Der Umstand, dass **9** aus THF isoliert werden konnte, ist darüber hinaus besonders interessant, da polare Lösungsmittel häufig Ligandenaustausch-Reaktionen begünstigen.

Nach einer Stunde bei RT fielen aus THF gelbe Stäbchen aus. Die Kristallstruktur von **9** zeigt einen monomeren, nicht-symmetrischen Komplex (Abb. 4.12, Tabelle 4.3).

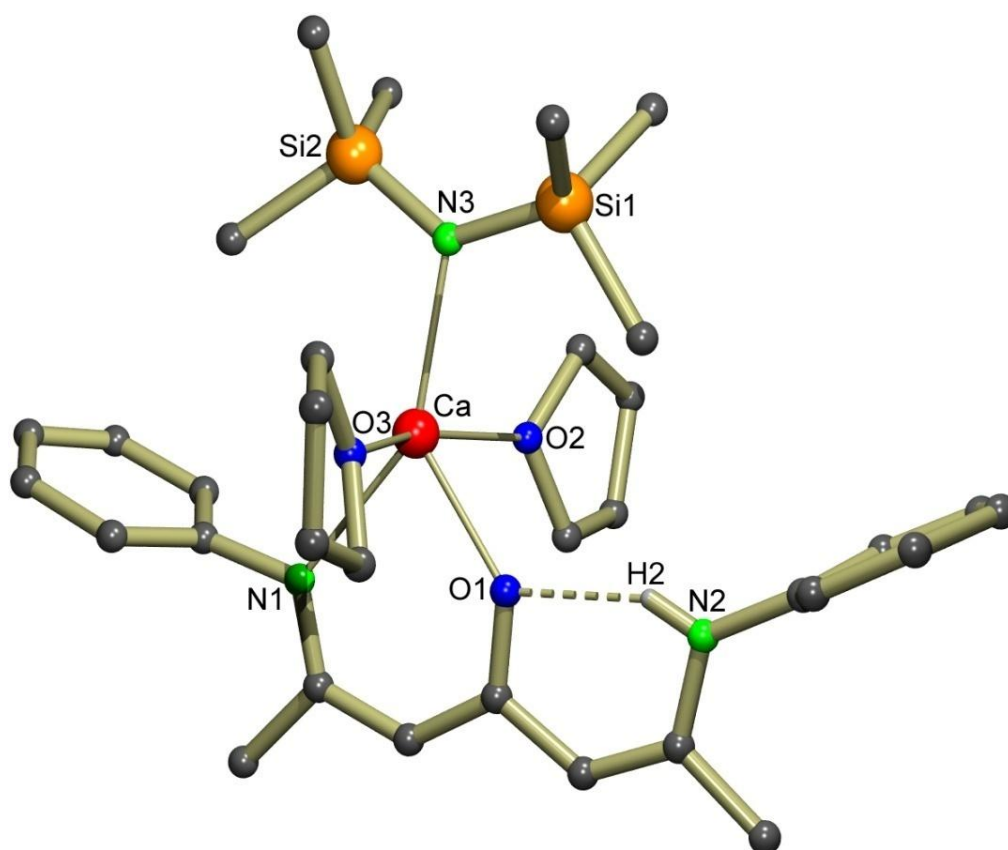


Abb. 4.12: Kristallstruktur von **9**. Zur besseren Übersicht sind mit Ausnahme des Amin-Wasserstoffs H2 keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten der N-Arylgruppen gezeigt.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $(\text{BODDI-H})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{THF}_2$.

Ca-O1	2.227(3)	Ca-O2	2.419(3)	N1-Ca-O1	77.6(3)	N3-Ca-O1	134.4(1)
Ca-N1	2.475(1)	Ca-N3	2.354(3)	N1-Ca-N3	148.1(1)	O2-Ca-O3	160.9(1)
Ca-O3	2.401(3)						

(BODDI-H)CaN(SiMe₃)₂·(THF)₂ weist ähnliche Strukturverhältnisse wie die vergleichbare mononukleare Mg-Verbindung (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·(THF) auf. Als Resultat des größeren Ionenradius binden zwei THF-Moleküle an Ca²⁺. Die Koordinationssphäre des pentakoordinierten Calciums kann als trigonal bipyramidal beschrieben werden. Die Bindung zum Sauerstoffatom O1 ist mit 2.227(3) Å im Vergleich zum homoleptischen Ca-Komplex **8** (2.290(2) Å) signifikant verkürzt, während die Bindungslänge zum Stickstoffatom N1 2.475(1) Å misst und damit vergleichsweise verlängert ist (2.416(2) Å im Falle des homoleptischen Komplexes). Ca²⁺ liegt lediglich 0.161(1) Å oberhalb der NCCCO-Ebene. Des Weiteren gibt es keine Hinweise auf agostische Wechselwirkungen.

4.3 Umsetzungen mit (DMAT)₂Sr und Ba[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂

Die Mg- und Ca-Chemie des BODDI-Liganden brachte einige sehr außergewöhnliche Verbindungen hervor, so dass das Reaktionsverhalten gegenüber schwereren Erdalkalimetall-Organyle untersucht wurde. Die Reaktion des Liganden mit den Erdalkalimetall-Basen (DMAT₂Sr)·(THF)₂ und Ba[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ ergab, unabhängig vom Verhältnis der beiden Edukte zueinander, sowohl in Benzol als auch THF die entsprechenden homoleptischen Komplexe (BODDI)₂Sr₂·(THF)₂ (**10**) und (BODDI)₂Ba₂·(THF)₂ (**11**) in hohen Ausbeuten (Abb. 4.13). Benötigte die Synthese der (BODDI)₂Ca₂·(THF)₂ noch Reaktionszeiten von 66 Stunden, war im Falle der schwereren Erdalkalimetall-Organyle die Umsetzung bereits nach fünf Stunden vollständig abgelaufen.

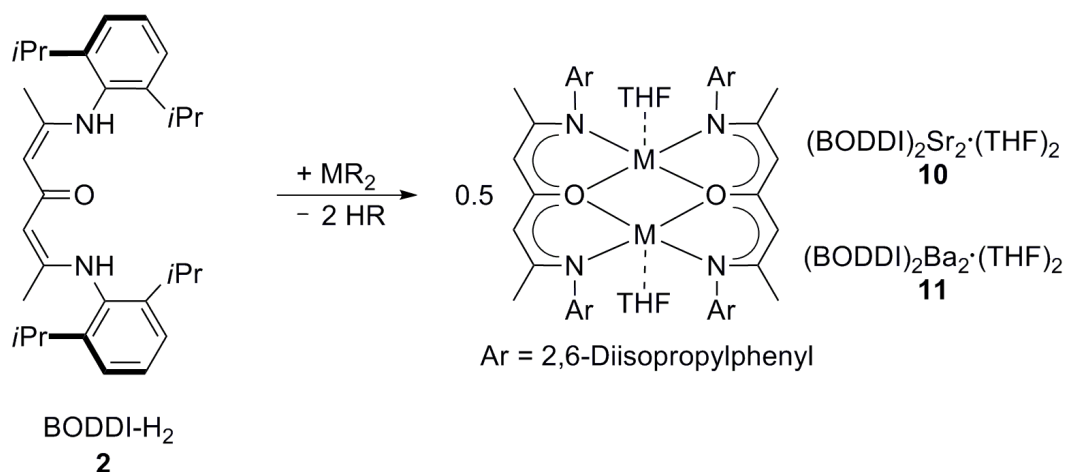


Abb. 4.13: Schematische Darstellung der homoleptischen Sr- und Ba-Komplexe.

Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse konnten jeweils durch langsames Abkühlen einer benzolischen Lösung erhalten werden (Abb. 4.14, Tabelle 4.4).

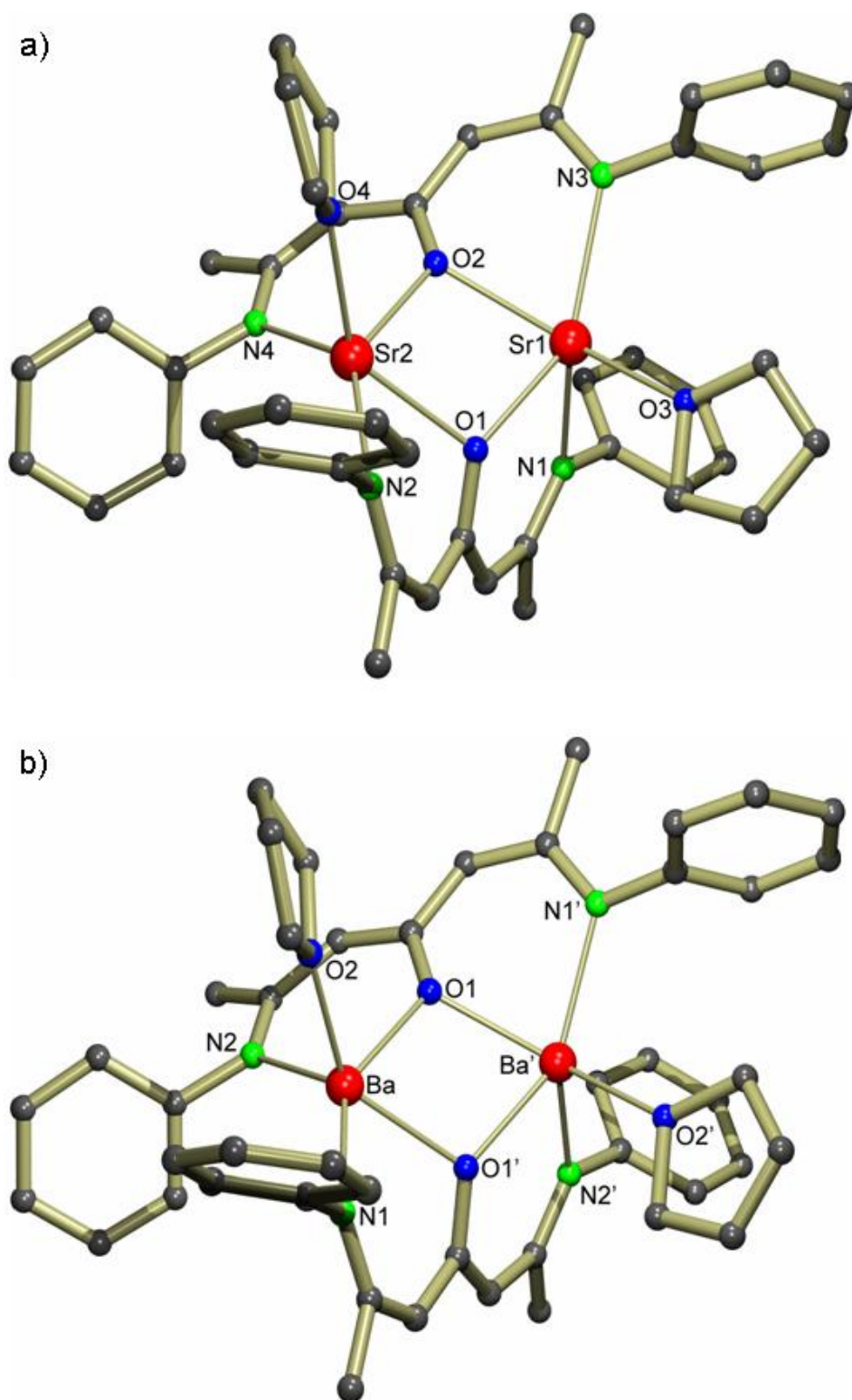


Abb. 4.14: Kristallstruktur von a) (BODDI)₂Sr₂·(THF)₂ (**10**) und b) (BODDI)₂Ba₂·(THF)₂ (**11**). Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten der N-Arylgruppen gezeigt.

Die Kristallstruktur von **10** zeigt eine dimere, asymmetrische Einheit. Wie in der homoleptischen Ca-Verbindung **8** ist ein kokristallisiertes Benzol-Molekül (nicht dargestellt) über ein Inversionszentrum angeordnet. Die Koordinationssphäre um Strontium kann als stark verzerrt quadratisch pyramidal beschrieben werden. Die O-Atome der BODDI-Liganden verbrücken beide Strontiumionen miteinander. Der Sr_2O_2 -Ring ist dabei annähernd planar.

Die Kristallstruktur von $(\text{BODDI})_2\text{Ba}_2\cdot(\text{THF})_2$ zeigt einen dimeren Komplex mit C_2 -Symmetrie. Obwohl Ba^{2+} wesentlich größer ist als Ca^{2+} oder Sr^{2+} , sind beide Ba^{2+} fünffach koordiniert und weisen eine stark verzerrte quadratisch pyramidale Geometrie auf. Mit steigendem Ionenradius wächst auch der Abstand der beiden Metalle zueinander, so dass für den $\text{Ba}\cdots\text{Ba}'$ -Abstand 4.090 Å beobachtet werden. In beiden Strukturen gibt es keine zusätzlichen Hinweise auf agostische Wechselwirkungen. In Tabelle 4.4 sind ausgewählte Bindungslängen der beiden Komplexe zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) für $(\text{BODDI})_2\text{Sr}_2\cdot(\text{THF})_2$ und $(\text{BODDI})_2\text{Ba}_2\cdot(\text{THF})_2$.

Sr1-N1	2.496(5)	Sr1-N3	2.527(5)	Sr1-O1	2.389(4)	Sr1-O2	2.451(4)
Sr1-O3	2.533(5)	Sr2-N2	2.553(5)	Sr2-N4	2.518(5)	Sr2-O1	2.431(4)
Sr2-O2	2.394(4)	Sr2-O4	2.537(4)	Sr1...Sr2	3.828		
Ba-N1	2.729(2)	Ba-N2	2.686(2)	Ba-O1	2.594(2)	Ba-O2	2.708(3)
Ba...Ba'	4.090						

4.4 Darstellung bimetallischer BODDI-Zink-Komplexe

Wie oben bereits erwähnt, führten Umsetzungen des Liganden mit Diethylzink und anschließender Protolyse mit Essigsäure zu den zweikernigen, heteroleptischen Zink-Komplexen **3** und **4**.⁵ Da die Autoren keine Aussagen über das Polymerisationsverhalten der beiden Komplexe in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2 tätigten, sollten diese synthetisiert und in der Copolymerisation untersucht werden. Die Umsetzung von BODDI- H_2 mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ sollte ferner Aufschluss geben, warum keine heteroleptischen, bimetallischen Erdalkalimetall-Verbindungen dieses Liganden zugänglich sind.

In Analogie zur angestrebten Darstellung der heteroleptischen, zweikernigen Erdalkalimetall-Komplexe wurde die Reaktion von BODDI- H_2 mit zwei Äquivalenten $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ untersucht. ^1H NMR Studien zeigten, dass sowohl die 1., als auch 2.

Deprotonierung des Liganden im Vergleich zu Umsetzungen mit den Erdalkalimetall-Amiden wesentlich langsamer verlaufen. Es wurden Reaktionszeiten von 18 Stunden und Temperaturen von 60 °C benötigt, um eine nahezu vollständige Monodeprotonierung des Liganden zu erhalten. Der einkernige Zink-Komplex (BODDI-H)ZnN(SiMe₃)₂ (**12**) konnte nach Umkristallisation aus Hexan bei –80 °C in 56 %-iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden (Abb. 4.15).

Die Darstellung des zweikernigen, heteroleptischen Komplexes (BODDI)-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**13**) (Abb. 4.15) benötigte weitaus drastischere Reaktionsbedingungen. Die Reaktion von zwei Äquivalenten Zn[N(SiMe₃)₂]₂ mit einem Äquivalent BODDI-H₂ ermöglichte nach zehn Tagen bei 100 °C in Toluol die Isolierung des gewünschten Komplexes. Bei Umsetzungen von weniger als 50 % konnte **13** auf Grund der guten Kristallisierbarkeit in 39 %-iger Ausbeute isoliert werden. Das Schlenk-Gleichgewicht liegt vollständig auf der Seite der heteroleptischen Verbindung.

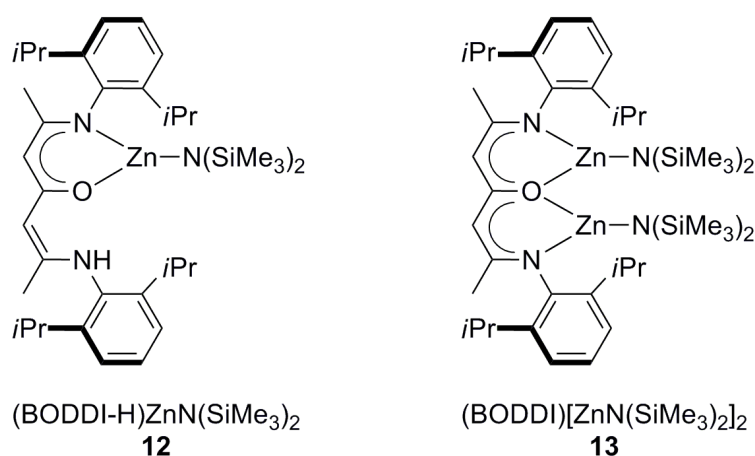


Abb. 4.15: Mono- und dinukleare BODDI-Zinkamid-Komplexe.

Die erfolgreiche Synthese von (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂ unterstreicht, dass die Darstellung heteroleptischer Amid-Komplexe trotz der sterisch äußerst anspruchsvollen (Me₃Si)₂N[–]-Liganden thermodynamisch möglich ist. Jedoch belegen die drastischen Reaktionsbedingungen eine überaus langsame 2. Deprotonierung des Liganden. Eine einfache Deprotonierung des Liganden hingegen findet bereits unter relativ milden Bedingungen statt und ermöglicht die Isolierung der mononuklearen Verbindungen (BODDI-H)MN(SiMe₃)₂ (M = Mg, Ca, Zn). ¹H NMR Studien zeigen, dass die einkernigen Erdalkalimetall-Komplexe in einem zweiten Deprotonierungsschritt die homoleptischen Bis(BODDI)Komplexe ausbilden (z. B. **7**), während die

Reaktion mit $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ eine langsame Umsetzung zum bimetallic, heteroleptischen Komplex **13** ergibt. Das Schlenk-Gleichgewicht hat hier keine Bedeutung!

4.5 Eigenschaften in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2

Im Rahmen der Untersuchungen zum Reaktionsverhalten des Liganden BODDI- H_2 gegenüber Erdalkalimetall- und Zink-Organen wurden zahlreiche Komplexe synthetisiert. Der heteroleptische Charakter der dargestellten Verbindungen ($\text{BODDI-H})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$, $(\text{BODDI-H})\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$, $(\text{BODDI-H})\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{BODDI})[\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, sowie der literaturbekannten Verbindungen $\text{BODDI}(\text{ZnEt})_2$ und $\text{BODDI}(\text{ZnOAc})_2$, lässt diese als geeignete Katalysatoren in der Ringöffnungspolymerisation erscheinen. Unser spezielles Augenmerk gilt dabei der alternierenden Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO_2 , da insbesondere über hochaktive Katalysatoren wenig berichtet wurde.¹³ Von den drei mononuklearen Komplexen wurden der Mg- und Zn-Komplex untersucht. Der Ca-Komplex **9** konnte auf Grund seiner enormen Empfindlichkeit nicht reproduziert werden. Die Copolymerisation wurde bei 60 °C, einem CO_2 -Druck von 10 bar und einem $[\text{Metall}]:[\text{CHO}]$ -Verhältnis von 1:1000 durchgeführt. Die Copolymerisation mit den mononuklearen Komplexen $(\text{BODDI-H})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ und $(\text{BODDI-H})\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2$ ergab unter diesen Bedingungen nach 24 Stunden kein Polymer. Vermutlich können die mononuklearen Komplexe infolge der sterisch sehr anspruchsvollen Amid-Gruppe keinen bimetallic Übergangszustand erreichen. Diese sind vermutlich in Lösung nicht in der Lage dimere Komplexe auszubilden und zeigen aus diesem Grund keine Aktivität.¹⁴ Die Experimente zur Copolymerisation unter Verwendung der bimetallic Zn-Verbindungen $(\text{BODDI})[\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, $\text{BODDI}(\text{ZnEt})_2$ und $\text{BODDI}(\text{ZnOAc})_2$ wurden jeweils nach zwei Stunden abgebrochen. Nach entsprechender Aufarbeitung (s. Kapitel 2) konnten geringe Mengen (< 50 mg) eines weißen Polymers isoliert werden. Der Anteil der Carbonatverbrückungen ist dabei gering. Auf eine Charakterisierung der Polymere mittels GPC wurde wegen der geringen Mengen verzichtet. Es ist anzunehmen, dass die starre Konformation des BODDI-Liganden einen kooperativen, bimetallic Effekt verhindert. Des Weiteren wäre ebenso denkbar, dass sehr stabile Dimere ausgebildet werden, die weder CO_2 noch CHO insertieren

können.¹⁵ Die Verwicklung von monometallischen Spezies, die nahezu inaktiv sind, ist an dieser Stelle nicht auszuschließen.¹⁶

4.6 Eigenschaften in der Lactid-Ringöffnungspolymerisation

(BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF schien aus zwei Gründen ein besonders geeigneter Initiator für die Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid zu sein. Zum einen sollte die sterisch anspruchsvolle 2,6-Diisopropylgruppe des BODDI-Liganden das Metall-Zentrum derart abschirmen, dass eine Aggregation verhindert oder zumindest unterdrückt wird, und zum anderen sollte die freie Seite am Sauerstoffatom eine erhöhte Aktivität ermöglichen. Die Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid wurde in Dichlormethan, THF und Toluol durchgeführt. Es wurden 250 mg (1.73 mmol) *rac*-Lactid und 11.7 mg (17.3 µmol) des Initiators verwendet, um ein Monomer:Initiator-Verhältnis von 1:100 einzustellen. Die Reaktionszeit betrug eine oder fünf Stunden. Das Monomer wurde in einer geringen Menge des entsprechenden Lösungsmittels (~2.5 mL) gelöst und der Initiator (gelöst in 1 mL) zur Lactid-Lösung zugegeben. Durch Zugabe von 20 mL Methanol und 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure wurde das Polymer gefällt und nach Filtration eine Stunde bei 80 °C unter Hochvakuum getrocknet. Alle Ergebnisse sind in Diagramm 4.1 zusammengefasst.

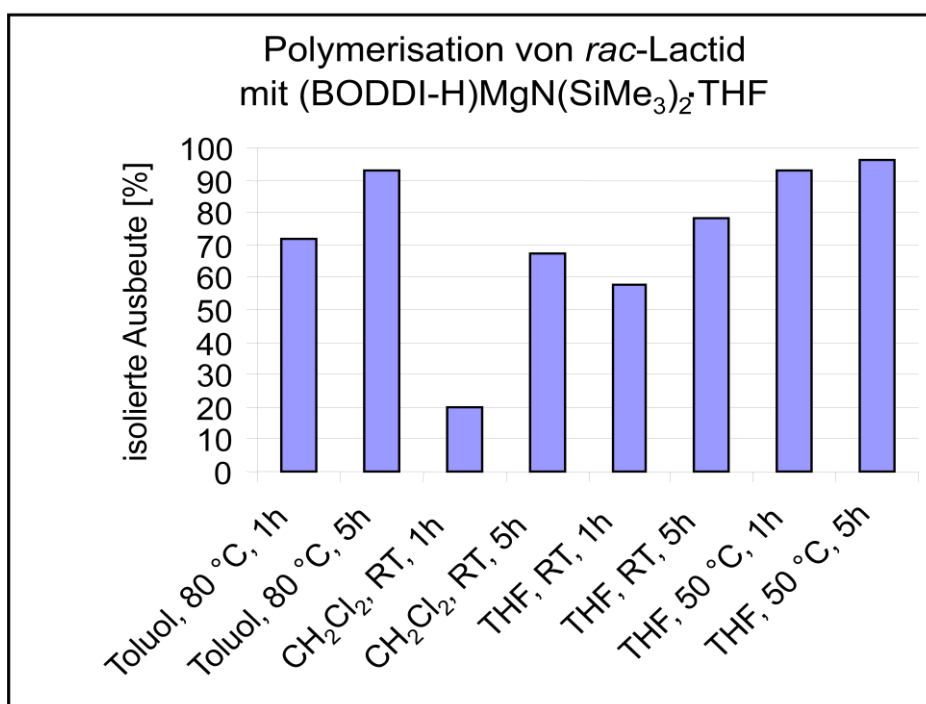


Diagramm 4.1: Isolierte Ausbeute [%] der PLA.

Die isolierten Ausbeuten variieren stark mit dem verwendeten Lösungsmittel. Bei Raumtemperatur verläuft die ROP in Dichlormethan wesentlich langsamer als in THF. Nach einer Stunde bei RT in CH_2Cl_2 beträgt die isolierte Ausbeute 20 %, wohingegen in THF bei RT nach einer Stunde 58 % PLA isoliert werden konnten. In Toluol werden bei 80 °C isolierte Ausbeuten von 72 % erhalten. Die Untersuchungen in THF bei RT und 50 °C unterstreichen, dass die Aktivität stark von der Temperatur abhängt. Nach einer Stunde bei 50 °C in THF beträgt die isolierte Ausbeute bereits 93 % und ist somit annähernd quantitativ. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden nehmen die isolierten Ausbeuten in allen verwendeten Lösungsmitteln zu ($\text{CH}_2\text{Cl}_2_{\text{RT}}$: 68 %, THF_{RT} : 78 %, $\text{THF}_{50^\circ\text{C}}$: 96 %, $\text{Toluol}_{80^\circ\text{C}}$: 96 %). Zusammenfassend lässt sich demnach sagen, dass die ROP in Abhängigkeit vom Lösungsmittel relativ rasch verläuft. Dabei werden in THF und Toluol nach fünf Stunden nahezu vollständige Umsetzungen beobachtet. Ein Vergleich der Polymerisationsergebnisse mit dem Initiator $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹² zeigt, dass der β -Diketiminat-Komplex (90 % Umsatz bei RT in THF innerhalb von fünf Minuten) wesentlich aktiver ist. Die geringere Aktivität von **5** kann durch den Umstand erklärt werden, dass der erhöhte sterische Anspruch des β -Diketiminat-Komplexes eine geeignetere Koordination des Monomers ermöglicht. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen variieren zwischen 1.50 und 2.21 und deuten auf Nebenreaktionen wie Transesterifikationen hin.

Im Falle des β -Diketiminat-Komplexes wurde zu 90 % heterotaktisches PLA erhalten.¹⁷ Für alle mit **5** erhaltenen Polymere wurde nahezu ataktisches PLA erhalten (Abb. 4.16). Die Taktizitäten wurden durch Betrachtungen der *CH*-Signale in homoentkoppelten Spektren untersucht. Im Vergleich zum β -Diketiminat-Komplex kann die fehlende Stereoselektivität in der ROP von *rac*-Lactid mit **5** durch das weniger sterisch abgeschirmte Metall-Zentrum erklärt werden, so dass eine Kettenendkontrolle weitestgehend verhindert wird. Die Ergebnisse unterstreichen, dass das Design der Liganden eine wesentliche Rolle in der Entwicklung von aktiven, wie auch stereoselektiven Initiatoren spielt. Dennoch zeigte $(\text{BODDI-H})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$ eine hohe Aktivität, die jedoch nicht mit der des $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Komplexes, der zu den aktivsten Initiatoren überhaupt zählt, zu vergleichen ist.

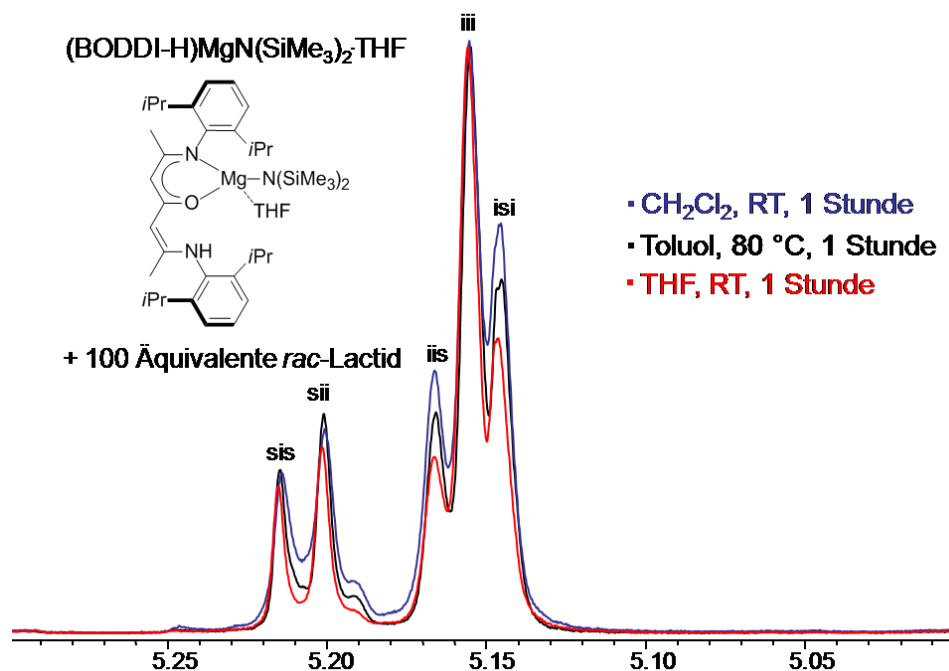


Abb. 4.16: ¹H NMR Spektren der Polylactide: Ausschnitt von 5.00-5.30 ppm der homoentkoppelten CH-Signale.

4.7 Zusammenfassung

Die Mg- und Ca-Chemie des BODDI-Liganden brachte einige außergewöhnliche Verbindungen hervor. Neben dem zweikernigen Ca-Komplex (BODDI)₂Ca₂·(THF)₂, gelang auch die Synthese der einkernigen Komplexe (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF und (BODDI-H)CaN(SiMe₃)₂·THF durch Umsetzung des diprotischen Liganden BODDI-H₂ mit Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ und Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂. Beide Komplexe repräsentieren die ersten monomeren, monometallischen Komplexe dieses Ligandentyps und bieten interessante Möglichkeiten zur Synthese heterometallischer Komplexe.

Die Umsetzung von BODDI-H₂ mit den schwereren Erdalkalimetall-Organen (Sr, Ba) ergab in sehr guten Ausbeuten die bimetalischen, homoleptischen Komplexe (BODDI)₂M₂·(THF)₂ (M = Sr, Ba). Es ist anzunehmen, dass die gewünschten bimetalischen, heteroleptischen Komplexe lediglich intermediär gebildet werden und entsprechend dem Schlenk-Gleichgewicht in die homoleptischen Verbindungen disproportionieren. Die homoleptischen Komplexe stellen potentielle Präkatalysatoren in Verbindung mit Cokatalysatoren dar, deren Eigenschaften in der Ringöffnungspolymerisation von polaren Monomeren untersucht werden könnten.¹⁸

Die Komplexe (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF, (BODDI-H)ZnN(SiMe₃)₂, (BODDI)-[ZnN(SiMe₃)₂]₂, BODDI(ZnEt)₂ und BODDI(ZnOAc)₂ wurden als Katalysator zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersucht. Unter Standardpolymerisationsbedingungen von 10 bar CO₂ und 60 °C konnte auch nach 24 Stunden kein Polymer isoliert werden. Es ist anzunehmen, dass die enorme Rigidität des BODDI-Liganden die Kommunikation zwischen den Metallen verhindert und somit lediglich monometallische Spezies involviert sind.

Die ROP von *rac*-Lactid mit (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF findet relativ schnell statt. In THF beträgt der Umsatz bei 50 °C z. B. nach einer Stunde 93 %. Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Aktivität vom verwendeten Lösungsmittel und der Temperatur. Die erhaltenen Polydispersitäten deuten auf Transesterifikations-Reaktionen hin.

4.8 Experimenteller Teil

Generelles. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: 2,4,6-Heptatrin,¹⁹ BODDI-H₂,⁵ Sn[N(SiMe₃)₂]₂,²⁰ Zn[N(SiMe₃)₂]₂,²¹ (DMAT₂Sr)·(THF)₂.²² Ba[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ wurde freundlicherweise von Prof. Dr. S. Harder zur Verfügung gestellt. Alle weiteren Chemikalien wurden kommerziell erworben und eingesetzt wie erhalten.

Synthese von (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF (5). 1.06 g (2.30 mmol) BODDI-H₂ und 1.14 g (2.33 mmol) Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ wurden in 10 mL Benzol für drei Stunden auf 70 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, wurde dreimal mit jeweils 10 mL Hexan gewaschen und das gelbe Produkt getrocknet. Langsames Abkühlen einer gesättigten, benzolischen Lösung führte zur Bildung von hellgelben Nadeln.

Ausbeute: 883 mg (1.23 mmol, 54 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.13 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.15 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.44 (m, 4H, THF), 1.48 (s, 3H, CH₃CN), 1.66 (s, 3H, CH₃CN), 3.20 (br, 2H, CH(CH₃)₂), 3.40 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 3.84 (m, 4H, THF), 4.94 (s, 1H, CH₃CNCH), 5.06 (s, 1H, CH₃CNCH), 7.06 (d, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, CH_(N-Aryl)), 7.14-7.19 (m, 4H, CH_(N-Aryl)), 9.72 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 5.80 (Si(CH₃)₃), 20.3 (CH₃CN), 23.6 (CH(CH₃)₂), 24.0 (CH₃CN), 24.2

(THF), 24.6 (CH(CH₃)₂), 24.9 (CH(CH₃)₂), 28.2 (CH(CH₃)₂), 69.5 (THF), 96.8 (CH₃CNCH), 97.0 (CH₃CNCH), 123.5, 123.9, 125.5, 134.8, 142.3 (br), 145.5, 147.6 (br), 154.4, 171.8, 181.5.

Synthese von (BODDI-H)MgDMAT (6). 48.1 mg (104 µmol) BODDI-H₂ und 45.8 mg (104 µmol) (DMAT)₂Mg wurden in 450 µL Benzol und 50 µL THF für 20 Stunden bei RT gerührt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, wurde der gelb-orange Feststoff in 100 µL Hexan gelöst und bei –80 °C gelagert. Nach einer Woche fiel ein gelber Feststoff aus. ¹H NMR spektroskopische Untersuchungen des gelben Feststoffes in C₆D₆ zeigten, dass **6** entsprechend des Schlenk-Gleichgewichts in (DMAT)₂Mg und **7** zerfällt. Eine Isolierung von **6** war aus diesem Grund nicht möglich. Mittels Studien des Reaktionsverlaufes der Umsetzung von **2** mit (DMAT)₂Mg in Benzol und THF (90:10) lässt sich dennoch ein eindeutiges ¹H NMR für **6** angeben.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.08 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 0.70 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 0.93 (s, 1H, CH), 1.01 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.08-1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.24 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.49 (s, 3H, CH₃CN), 1.58 (s, 3H, CH₃CN), 2.64 (s, 6H, NCH₃), 2.85 (sept, 1H, CH(CH₃)₂), 3.15 (sept, 1H, CH(CH₃)₂), 3.35 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 5.03 (s, 1H, CH₃CNCH), 5.11 (s, 1H, CH₃CNCH), 6.96-7.17 (m, 10H, CH_{arom.}), 10.4 (s, 1H, NH).

Synthese von (BODDI-H)₂Mg (7). 36.0 mg (78.1 µmol) BODDI-H₂ und 21.7 mg (157 µmol) (tBu)₂Mg wurden in 500 µL Benzol für fünf Stunden auf 70 °C erhitzt. Nachdem die Lösung vollständig eingeeengt wurde, wurde aus wenig Benzol umkristallisiert. Bei 5 °C über Nacht fiel ein weißer Feststoff aus. Eine genaue Ausbeute wurde nicht bestimmt. Diese kann an dieser Stelle mit ~50 % abgeschätzt werden.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.34 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.99 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.03 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.22 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.41 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.45 (ps-t, 12H, CH(CH₃)₂) + CH₃CN), 1.54 (s, 6H, CH₃CN), 2.82 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 3.38-3.59 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 4.90 (s, 1H, CH₃CNCH), 4.96 (s, 1H, CH₃CNCH), 6.90-6.93 (m, 2H, CH_(N-Aryl)), 7.03-7.11 (m, 4H, CH_(N-Aryl)), 7.13-7.18 (m, 6H, CH_(N-Aryl)), 10.3 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 20.6, 23.9, 24.0, 24.1, 24.2, 24.4, 24.6, 25.1, 25.9, 26.1, 28.4, 28.5, 29.7, 97.9, 98.1, aromatisch: 123.9, 124.3, 124.3, 124.4, 128.2, 136.1, 142.8, 143.0, 145.7, 147.5, 147.8, 155.3, 172.7, 183.1.

Synthese von (BODDI)₂Ca₂·(THF)₂ (8). 1.88 g (4.08 mmol) BODDI-H₂ und 2.42 g (4.79 mmol) Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ wurden in 20 mL Benzol gelöst und für 66 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen vollständig entfernt wurden, wurde das gelb-orange Rohprodukt zweimal mit jeweils 30 mL Hexan gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Langsames Abkühlen einer gesättigten, benzolischen Lösung führte zur Bildung von gelben, dünnen Kristallen.

Ausbeute: 2.23 g (1.95 mmol, 96 %, Rohprodukt).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.51 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.85 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 0.92 (ps-t, 12H, CH(CH₃)₂), 1.08 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.26 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.44 (s, 6H, CH₃CN), 1.48 (m, 8H, THF), 1.55 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.64 (s, 6H, CH₃CN), 2.18 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 2.96 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 3.17 (sept, 4H, CH(CH₃)₂), 3.52 (m, 8H, THF), 4.84 (s, 2H, CH₃CNCH), 4.88 (s, 2H, CH₃CNCH), 6.87-7.10 (m, 12H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 23.2, 23.4, 23.6, 24.0, 24.8, 24.8, 25.1, 25.5, 25.8, 26.0, 27.5, 27.6, 30.2, 31.6, 69.3, 95.6, 96.0, 123.1, 123.1, 123.2, 123.3, 123.4, 123.6, 124.6, 141.0, 141.7, 142.1, 142.8, 149.3, 150.1, 165.5, 165.6, 175.7.

Synthese von (BODDI-H)CaN(SiMe₃)₂·(THF)₂ (9). In einem NMR-Rohr wurden 81.0 mg (176 μmol) BODDI-H₂ und 87.8 mg (174 μmol) Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ in 400 μL THF gelöst. Nach einer Stunde fiel **9** in Form von gelben, kristallinen Stäbchen aus. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge abgetrennt, NMR-spektroskopisch charakterisiert und kristallographisch untersucht.

Ausbeute: 72 mg (89.4 μmol, 51 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ = -0.32 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.12-1.22 (m, 24H, CH(CH₃)₂), 1.49 (s, 3H, CH₃CN), 1.55 (s, 3H, CH₃CN), 1.77 (m, 8H, THF), 3.12 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 3.34 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 3.63 (m, 8H, THF), 4.76 (s + s, 2H, CH₃CNCH), 7.02-7.21 (m, 6H, CH_(N-Aryl)), 10.0 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ = 5.72 (Si(CH₃)₃), 20.7 (CH₃CN), 24.0 (CH(CH₃)₂), 25.0 (CH(CH₃)₂), 25.2 (CH(CH₃)₂), 25.2 (CH(CH₃)₂), 25.5 (CH₃CN), 26.0 (THF), 28.2 (CH(CH₃)₂), 28.9 (CH(CH₃)₂), 69.2 (THF), 97.6 (CH₃CNCH), 98.5 (CH₃CNCH), 124.0, 124.4, 125.0, 136.2, 141.6, 147.8, 148.5, 153.1, 169.2, 173.2, 180.4.

Synthese von (BODDI)₂Sr₂·(THF)₂ (10). 606 mg (1.32 mmol) BODDI-H₂ und 876 mg (1.36 mmol) (DMAT₂Sr)·(THF)₂ wurden in 10 mL Benzol gelöst und für fünf Stunden auf 70 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen vollständig entfernt wurden,

wurde das Rohprodukt dreimal mit jeweils 10 mL Hexan gewaschen, um einen gelben Feststoff zu erhalten. Langsames Abkühlen einer gesättigten, benzolischen Lösung führte zur Bildung von langen, gelben, dünnen Nadeln.

Ausbeute: 662 mg (535 μ mol, 81 %, Rohprodukt).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.51 (br, 6H, CH(CH₃)₂), 0.97 (br, 6H, CH(CH₃)₂), 1.08 (br, 12H, CH(CH₃)₂), 1.23 (br, 18H, CH(CH₃)₂), 1.37 (br, 8H, THF), 1.72 (br, 6H, CH₃CN), 1.79 (br, 6H, CH(CH₃)₂), 1.85 (br, 6H, CH₃CN), 2.44 (br, 1H, CH(CH₃)₂), 3.25 (br, 15H, CH(CH₃)₂ + THF), 5.05 (br, 4H, CH₃CNCH), 6.99-7.30 (br, 12H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 23.8, 24.6, 24.8, 25.1, 25.4, 25.6, 25.7, 26.2, 28.7 (br), 68.2 (THF), 96.0 (CH₃CNCH), 123.3, 123.8, 141.4, 142.6, 149.4, 163.9, 176.6.

Synthese von (BODDI)₂Ba₂·(THF)₂ (11). 523 mg (1.14 mmol) BODDI-H₂ und 696 mg (1.19 mmol) Ba[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ wurden in 10 mL Benzol gelöst und für fünf Stunden auf 70 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen vollständig entfernt wurden, wurde das Rohprodukt dreimal mit jeweils 10 mL Hexan gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Langsames Abkühlen einer gesättigten, benzolischen Lösung führte zur Bildung von gelben, rautenförmigen Kristallen.

Ausbeute: 513 mg (384 μ mol, 67 %, Rohprodukt).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 48H, CH(CH₃)₂), 1.35 (m, 8H, THF), 1.72 (s, 12H, CH₃CN), 3.10 (br, 8H, CH(CH₃)₂), 3.37 (m, 8H, THF), 4.99 (s, 4H, CH₃CNCH), 7.00-7.13 (m, 12H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 24.4 (br), 24.6, 25.5 (br), 26.0, 28.7 (br), 68.3 (THF), 95.4 (CH₃CNCH), 123.0, 124.6, 141.9, 148.2, 161.3, 176.0.

Synthese von (BODDI-H)ZnN(SiMe₃)₂ (12). 1.12 g (2.43 mmol) BODDI-H₂ und 961 mg (2.49 mmol) Zn[N(SiMe₃)₂]₂ wurden in 10 mL Benzol für 18 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, wurde der gelbe Schaum aus 5 mL Hexan bei –80 °C umkristallisiert, um einen gelben Feststoff zu erhalten.

Ausbeute: 932 mg (1.36 mmol, 56 %).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.20 (s, 18H, Si(CH₃)₃), 1.16 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.20 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.37 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.54 (s, 3H, CH₃CN), 1.67 (s, 3H, CH₃CN), 3.29 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 3.39 (sept, 2H, CH(CH₃)₂), 5.07 (s, 1H, CH₃CNCH), 5.18 (s, 1H, CH₃CNCH), 7.11-7.24 (m, 6H, CH_(N-Aryl)), 10.8 (s, 1H, NH). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 6.00 (Si(CH₃)₃), 20.6 (CH₃CN), 23.6 (CH(CH₃)₂), 24.5

(CH₃CN), 24.9 (CH(CH₃)₂), 25.2 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 29.0 (CH(CH₃)₂), 29.3 (CH(CH₃)₂), 96.9 (CH₃CNCH), 97.4 (CH₃CNCH), 124.4, 124.9, 127.1, 135.1, 143.2, 144.4, 147.7, 159.1, 171.6, 185.3.

Synthese von (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (13). 1.70 g (3.69 mmol) BODDI-H₂ und 2.95 g (7.64 mmol) Zn[N(SiMe₃)₂]₂ wurden in 10 mL Toluol für zehn Tage auf 100 °C erhitzt. Nachdem die braun-orange Lösung auf 4 mL konzentriert wurde, fiel ein gelber Feststoff aus. Dieser wurde zweimal mit jeweils 8 mL Pentan gewaschen und anschließend aus Hexan bei –28 °C umkristallisiert. **13** kristallisierte in gelben, kristallinen Blöcken aus.

Ausbeute: 1.30 g (1.43 mmol, 39 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.20 (br, 36H, Si(CH₃)₃), 1.17 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.39 (d, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.52 (s, 6H, CH₃CN), 3.32 (br, 4H, CH(CH₃)₂), 4.76 (s, 2H, CH₃CNCH), 7.13 (s, 6H, CH_(N-Aryl)). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 5.97 (Si(CH₃)₃), 24.4 (CH₃CN), 24.6 (CH(CH₃)₂), 29.1 (CH(CH₃)₂), 96.5 (CH₃CNCH), 124.7, 127.2, 143.5, 143.8, 170.6, 178.3.

Allgemeine Prozedur zur Lactid-Polymerisation. Eine Lösung von 11.7 mg (17.3 μmol) (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF in 1 mL des entsprechenden Lösungsmittels wurde zu 250 mg (1.73 mmol) *rac*-Lactid (gelöst in ~2.5 mL) zugespritzt. Die Reaktion wurde nach einer oder fünf Stunden durch Zugabe von 20 mL Methanol und 10 Tropfen konzentrierter HCl beendet. Das gefällte Polymer wurde abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz (in der Regel nach einer Stunde bei 80 °C unter Hochvakuum erreicht) getrocknet.

4.9 Literatur

- 1 a) X. F. Li, K. Dai, W. P. Ye, L. Pan, Y. S. Li, *Organometallics* **2004**, 23, 1223; b) D. Zhang, G.-X. Jin, L.-H. Weng, F. S. Wang, *Organometallics* **2004**, 23, 3270; c) B. Y. Liu, C. Y. Tian, L. Zhang, W. D. Yan, W. J. Zhang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2006**, 44, 6243.
2 a) S. Garratt, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1886; b) A. I. Meyers, J. Schneller, N. K. Ralhan, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2944; c) J. D. Edwards, J. E. Page, M. Pianka, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5200.
3 a) A. K. King, S. F. Tan, W. S. Wong, *J. Chem. Soc. C Org.* **1971**, 2721; b) F. Millich, M. T. El-Shoubary, *Org. Prep. Proc. Int.* **1996**, 28, 366.
4 a) M. Himmelsbach, R. L. Lintvedt, J. K. Zehetmair, M. Nanny, M. J. Heeg, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 8003; b) H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, M. S. L. Gonzales, C. A. Phillips, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 371; c) D. E. Fenton, S. E. Gayda, *J. Chem.*

- Soc., *Dalton Trans.* **1977**, 2095; d) D. E. Fenton, S. E. Gayda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 960.
- 5 S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 137.
- 6 M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738.
- 7 B. Sedai, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3495.
- 8 W.-Y. Lee, H.-H. Hsieh, C.-C. Hsieh, H. M. Lee, G.-H. Lee, J.-H. Huang, T.-C. Wu, S.-H. Chuang, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1131.
- 9 S. Harder, *Organometallics* **2003**, 21, 3782.
- 10 M. Westerhausen, S. Schneiderbauer, A. N. Kneifel, Y. Sörtl, P. Mayer, H. Nöth, Z. Zhong, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432.
- 11 S.-M. Ho, C.-S. Hsiao, A. Datta, C.-H. Hung, L.-C. Chang, T.-Y. Lee, J.-H. Huang, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8004.
- 12 M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6717.
- 13 G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618.
- 14 a) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.* **1960**, 47, 486; b) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Pomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222; c) M. H. Chisholm, J. Gallucci, K. Pomphrai, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2785.
- 15 D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11911.
- 16 R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, 22, 211.
- 17 Die Taktizität der erhaltenen Polylactide wird über NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei geben ¹H NMR entkoppelte und ¹³C NMR Spektren der Methin- und Carbonyl-Region Auskunft über die Zusammensetzung der Polymere: a) J. E. Kasperczyk, *Macromolecules* **1995**, 28, 3937; b) J. E. Kasperczyk, *Polymer* **1999**, 37, 201; c) K. A. M. Thakur, R. T. Kean, E. S. Hall, J. J. Kolstad, T. A. Lindgren, M. A. Doscioth, J. I. Siepmann, E. J. Munson, *Macromolecules* **1997**, 30, 2422; d) K. A. M. Thakur, R. Kean, E. S. Hall, J. J. Kolstad, E. J. Munson, *Macromolecules* **1998**, 31, 1487.
- 18 D. J. Darensbourg, W. Choi, P. Ganguly, C. P. Richers, *Macromolecules* **2006**, 39, 4374.
- 19 M. W. Stoddart, J. H. Brownie, M. C. Baird, H. L. Schmider, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3440.
- 20 J. S. Gynane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, R. Riviere, M. Riviere-Baudet, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- 21 D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgodna, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 107.
- 22 F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, 20, 4616.

5. Kapitel

Homopolymerisation von Cyclohexenoxid

5.1 Voruntersuchungen zur Homopolymerisation von CHO

Infolge der zahlreichen Hinweise auf einen bimetalischen Mechanismus für die ROP von Epoxiden¹ überprüften wir die in den Kapiteln 2-4 präsentierten zweikernigen Mg-, Ca- und Zn-Komplexe auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Homopolymerisation von CHO. Wir begannen unsere Untersuchungen mit dem dinuklearen, heteroleptischen Calcium-Komplex $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$. Umsetzungen mit kleineren Mengen Cyclohexenoxid zeigten, dass zunächst beide THF-Moleküle auf Grund der höheren Polarität des Epoxids gegen CHO ausgetauscht werden (Abb. 5.1). Interessanterweise kann dabei keine Ringöffnung des CHO über eine β -Eliminierung beobachtet werden.²

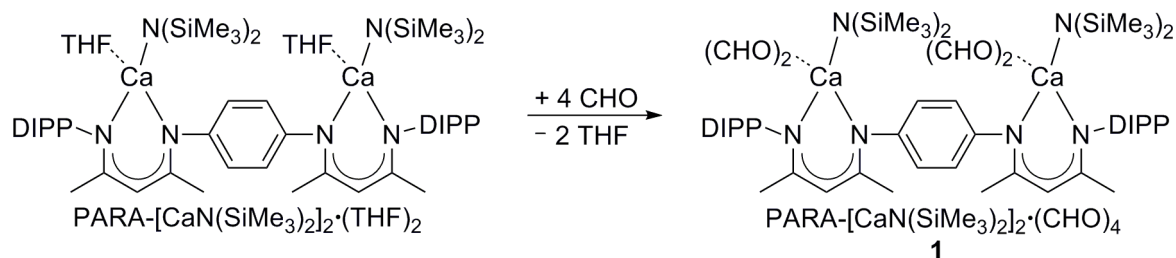


Abb. 5.1: Darstellung von $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_4$.

Nach wenigen Minuten fielen gelbe Nadeln aus der Reaktionslösung aus. Eine Fehlordnung eines Epoxid-Moleküls verhindert an dieser Stelle eine qualitative Diskussion der Kristallstruktur. Jedoch sind im Gegensatz zu $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ zwei Ether-Liganden am Calcium gebunden (Abb. 5.2).

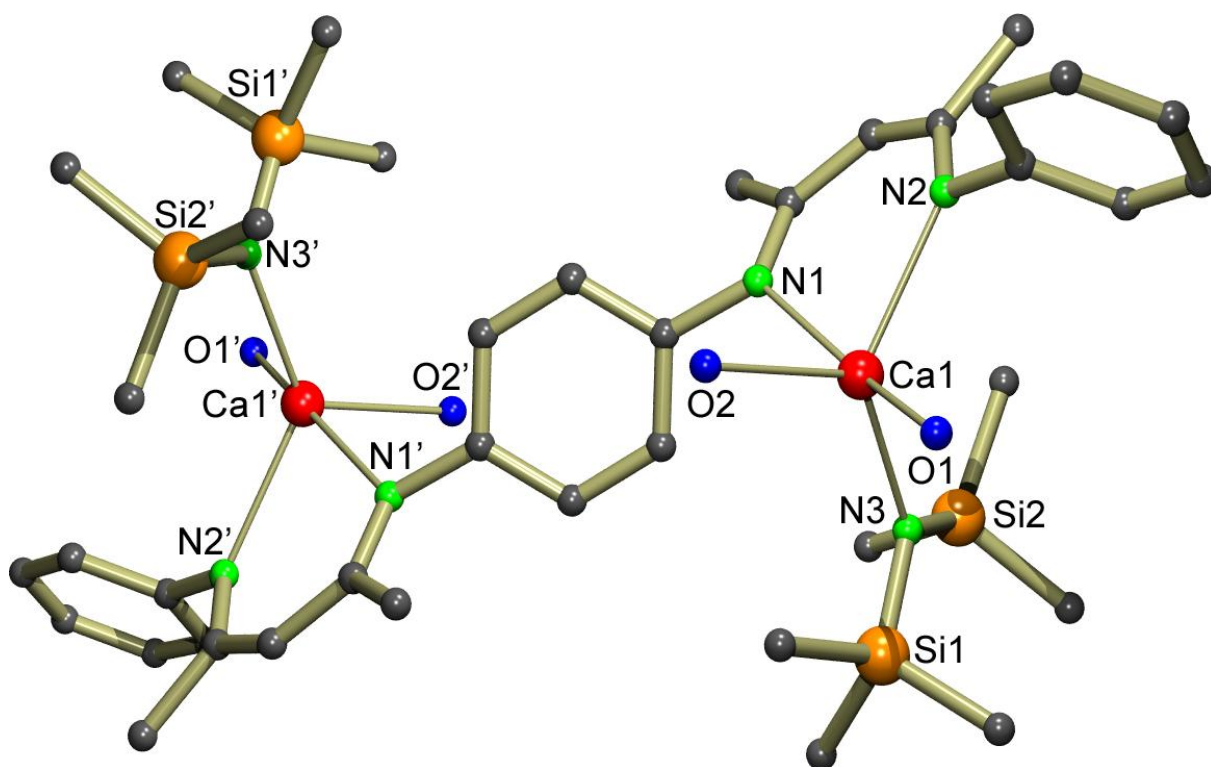


Abb. 5.2: Quantitatives Bild von $\text{PARA-}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_4$. Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt. Es werden lediglich die Sauerstoffatome der CHO-Moleküle dargestellt.

Der CHO-Komplex (**1**) stellt eines der wenigen Beispiele für wohldefinierte Calcium-Komplexe mit Epoxiden als Liganden dar.³ Dass nicht weitere Ca-Epoxid-Verbindungen beschrieben wurden, ist recht überraschend, da die homoleptischen Epoxid-Komplexe $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_2$ (**2**) und $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_2$ (**3**) in guten kristallinen Ausbeuten leicht durch Umsetzung der THF-Komplexe $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ und $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit zwei Äquivalenten CHO zugänglich sind (Abb. 5.3).



Abb. 5.3: Synthese der CHO-Komplexe **2** und **3**.

5.2 Homopolymerisation von CHO

5.2.1 Homopolymerisation von CHO mit Calcium-Komplexen

Chisholm und Mitarbeiter berichteten, dass β -Diketiminat-, Scorpionat-Calcium-alkoxid- und Amid-Komplexe, wie zum Beispiel der Ca-Komplex (DIPP-nacnac)

$\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}$, inaktiv in der ROP von PO und CHO sind.⁴ In der Tat beobachteten wir für die Umsetzung von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ mit 1000 Äquivalenten reinem CHO nach 16 Stunden bei 60 °C keine Umsetzung. Ebenso führte eine Temperaturerhöhung auf 100 °C (Reaktionszeit: vier Stunden) zu keiner Reaktion. Für den bimetalischen Ca-Komplex $\text{PARA-}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_4$ konnte hingegen nach 14 Stunden bei 100 °C über ^1H NMR ein Umsatz von ungefähr 6 % beobachtet werden. Um zu überprüfen, inwieweit CHO geringfügig thermisch polymerisieren kann, wurde eine Blindprobe unter diesen Bedingungen (100 °C, Reaktionszeit 14 Stunden) durchgeführt. Diese verlief negativ! Somit belegt dieses Ergebnis die erste erfolgreiche Verwendung eines homogenen Ca-Systems zur Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden, obgleich die Umsatzraten relativ gering sind.

5.2.2 Homopolymerisation mit bimetalischen Magnesium-Komplexen

Wir untersuchten weiterhin die Eignung mono- und bimetallicher Mg-Komplexe in der ROP von CHO. Die Homopolymerisation von CHO wurde in 3.93 g (40.0 mmol) reinem CHO mit den bimetalischen Komplexen $\text{META-}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**4**), $\text{PARA-}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**5**), $\text{PYR-}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ (**6**), $\text{PYR-}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ (**7**) und $[\text{Xanthdim}][\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}]_2$ (**8**) mit einem Metall:Monomer-Verhältnis von 1:1000 bei Raumtemperatur durchgeführt (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Homopolymerisationsstudien mit **4-8** (T = RT, Metall:Monomer-Verhältnis 1:1000).

Ansatz	Komplex	t [h]	isolierte Ausbeute [mg]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$
1	4	2	363 (9 %)	82	41	218/2.70
2	5	2	200 (5 %)	48	24	162/3.32
3	6	1¼	716 (18 %)	177	142	335/2.49
4	7	2	431 (11 %)	109	55	157/5.92
5	8	1½	638 (16 %)	155	103	144/4.93

Hierbei werden folgende Trends für die Aktivität der verbrückten β -Diketiminat-Magnesiumamid-Komplexe beobachtet: **6** > **4** > **5**. Folglich beeinflusst die Art der Verbrückung die Aktivität der Katalysatoren. Es zeigt sich zum einen, dass eine 1,3-Verbrückung vorteilhaft im Sinne einer erhöhten Polymerisationsgeschwindigkeit und einer schmalen Molmassenverteilung ist, zum anderen belegt der Vergleich der

Ansätze 1 und 3, dass das Stickstoffatom der Brücke die Aktivität des Katalysators um den Faktor zwei steigert. Die Polymerisation mit $\text{PYR}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ (**6**) wurde bereits nach 1¼ Stunden abgebrochen, da eine erhöhte Viskosität der Polymerlösung in den späteren Stadien der Polymerisation ein weiteres Rühren der Lösung verhinderte. Ähnlich wie in Kap. 2 beschrieben, limitieren somit Stofftransportprobleme eine vollständige Umsetzung. In dem vorliegenden Fall beträgt diese 716 mg entsprechend einer TON von 177 und einer Ausbeute von 18 %.

Der Einfluss der aktiven Gruppe wurde mit den pyridylenverbrückten Systemen **6** und **7** untersucht. Dabei initiiert der Amid-Komplex **6** die ROP von CHO effektiver als der *n*-Butyl-Komplex **7** (Ansätze 3 und 4). Die hohe Molmassenverteilung von 5.92 (Ansatz 4) lässt vermuten, dass eine komplexe, katalytisch aktive Spezies vorliegt. Die Verwicklung von mehreren aktiven Spezies ist nicht auszuschließen. Weiterhin initiierte auch der Mg-Komplex $[\text{Xanthdim}][\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{THF}]_2$ die Ringöffnungspolymerisation von CHO (Ansatz 5). Die dabei erhaltenen Homopolymere zeigten sehr breite Molekulargewichtsverteilungen.

Bemerkenswerterweise ermöglichten alle Katalysatoren die Darstellung von Polyethern mit hohen Molekulargewichten von bis zu 335.000.

5.2.2.1 Temperatur- und lösungsmittelabhängige Homopolymerisation

Der Einfluss der Temperatur wurde mit den Katalysatoren **4-7** bei 60 °C, sowie mit **4** und **7** bei 0 °C studiert. Für eine Temperaturerhöhung auf 60 °C lässt sich für alle Katalysatoren der Trend einer Aktivitätserniedrigung beobachten (Tabelle 5.2). $\text{PYR}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ (**6**) und $\text{PYR}[\text{Mg}(n\text{-Bu})]_2$ (**7**) erwiesen sich bei einer Temperaturerniedrigung auf 0 °C als inaktiv.

Tabelle 5.2: Homopolymerisationsstudien mit **4-7** (T = 60 °C, Metall:Monomer-Verhältnis 1:1000).

Ansatz	Komplex	t [h]	isolierte Ausbeute [mg]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$
6	4	2	82 (2 %)	21	10	88.8/2.44
7	5	2	35 (1 %)	9	5	-
8	6	2	85 (2 %)	21	11	-
9	7	2	40 (1 %)	10	5	-

Vergleicht man Ansatz 3 mit 8, so verlangsamt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur von RT auf 60 °C um ungefähr 90 %. Die Geschwindigkeit der Homopolymerisation zeigt somit eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Exemplarisch wurde für Ansatz 6 eine GPC-Analyse des Polymers erstellt. Das Polymer weist eine etwas schmalere Molekulargewichtsverteilung und wesentlich kürzere Kettenlängen auf.

Die ROP von CHO mit dem Mg-Komplex $\text{PYR}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ (**6**) wurde ebenfalls in THF und Benzol bei Raumtemperatur untersucht. Dazu wurde ein CHO:Lösungsmittel-Verhältnis von 1:1 eingestellt. Für beide Experimente wurde eine nahezu vollständige Inaktivität von **6** beobachtet. Auf eine weitere Charakterisierung der Polymere wurde auf Grund der geringen Polymermengen (~50 mg) verzichtet.

5.2.2.2 Homopolymerisation mit monometallischen Magnesium-Komplexen

Die monometallischen Magnesium-Komplexe $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**9**) und $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**10**) zeigten ähnliche Polymerisationscharakteristika wie die bimetalischen Katalysatoren (Tabelle 5.3). Bei Umsatzzahlen von annähernd 100 werden Polycyclohexenoxide mit langen Ketten und hohen Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Insbesondere ergab die Polymerisation mit dem homoleptischen Mg-Komplex $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**10**) einen hohen PDI-Wert (Ansatz 11). Des Weiteren lässt eine bimodale Molekulargewichtsverteilung, die für **10** erhalten wurde, vermuten, dass verschiedene, katalytisch aktive Spezies involviert sind.

Tabelle 5.3: Homopolymerisationsstudien von CHO mit $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**9**) und $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ (**10**) (T = RT, Metall:Monomer-Verhältnis 1:1000).

Ansatz	Komplex	t [h]	isolierte Ausbeute [mg]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$
10	9	2	393 (10 %)	93	47	250/3.61
11	10	2	330 (8 %)	78	39	93.7/5.89 (bimodal)

Da die einkernigen Mg-Komplexe eine mit den zweikernigen Mg-Katalysatoren vergleichbare Aktivität zeigten, kann an dieser Stelle nicht die Wichtigkeit einer bimetalischen Spezies postuliert werden. Es ist jedoch möglich, dass die mono-

metallischen Katalysatoren während der Ringöffnungspolymerisation bimetallische Übergangszustände ausbilden.

5.2.3 Homopolymerisation mit mono- und bimetalischen Zink-Komplexen

Zur Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden mittels Zink-Komplexen ist bekannt, dass Zinkamid- und Phenoxy-Komplexe, die an sterisch anspruchsvolle Schiff'sche Basen gebunden sind, inaktiv in der ROP von PO sind.⁴ Wir entschieden uns eine Vielzahl mono-, wie auch bimetalischer Zn-Komplexe zu untersuchen. Dabei zeigten der einkernige Zink-Komplex (DIPP-nacnac)ZnN(SiMe₃)₂ und der verbrückte, zweikernige β -Diketiminat-Zinkamid-Komplex META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂ auch bei erhöhten Temperaturen (bis zu 100 °C) und verlängerten Reaktionszeiten (bis zu 18 Stunden) keinerlei Aktivität.

Die bimetalischen Zink-Verbindungen BODDI(ZnEt)₂ (**11**), BODDI(ZnOAc)₂ (**12**) und (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**13**), sowie der homoleptische Zink-Komplex Zn[N(SiMe₃)₂]₂ (**14**) hingegen initiierten die ROP von CHO (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4: Homopolymerisationsstudien mit **11-14** (Metall:Monomer-Verhältnis 1:1000).

Ansatz	Komplex	t [h]	T [°C]	isolierte Ausbeute [mg]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})$ / PDI
12	11	2	20	381 (10 %)	95	48	282/3.48
13	12	20 ^a	100	588 (15 %)	136	7	79.8/2.24
14	13	1/3	20	680 (17 %)	154	462	222/3.67
15	14	1 1/3	20	471 (12 %)	100	75	586/2.34

a: Sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 60 °C wurde keine Umsetzung beobachtet.

Für den zweikernigen Acetat-Komplex **12** wurden erhöhte Temperaturen und verlängerte Reaktionszeiten benötigt (Ansatz 13), während die Homopolymerisation im Falle der Katalysatoren **11**, **13** und **14** bereits bei Raumtemperatur verlief (Ansatz 12, 14 und 15). Für die bimetalischen BODDI-Systeme lässt sich folgende Reihenfolge für die Aktivität formulieren: **13** > **11** > **12**. (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂ (**13**) zeigte die höchste Aktivität aller untersuchten Komplexe. Für alle Zink-Katalysatoren wurden Homopolymere hoher Molmassen und relativ breiter Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Anhand der äußerst hohen Molmassen, die mit **14** erhalten

wurden, kann vermutet werden, dass lediglich ein extrem geringer Teil katalytisch aktiv ist.

5.3 Zusammenfassung der CHO-Homopolymerisation mit mono- und bimetallicen Komplexen

Eine Vielzahl mono- und bimetallicher Ca-, Mg- und Zn-Komplexe wurde in der Ringöffnungspolymerisation von CHO untersucht. Überwiegend initiierten die Verbindungen die Homopolymerisation. Der bimetallic Calcium-Komplex $\text{PARA-[CaN(SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_4$ beschreibt die erste erfolgreiche Verwendung eines homogenen Ca-Systems zur Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden. (BODDI) $[\text{ZnN(SiMe}_3)_2]_2$ zeigte die höchste Aktivität aller untersuchten Komplexe. Es konnte kein allgemeiner Trend für die Aktivität beobachtet werden. Sowohl der homoleptische Ca-Komplex $\text{Ca[N(SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ als auch einige Mg- und Zn-Komplexe erwiesen sich als inaktiv. Neben bimetallicen Verbindungen zeigten auch monometallische Komplexe eine außerordentlich hohe Aktivität. Dieser Befund unterstreicht die Wichtigkeit und Notwendigkeit des Liganden-Designs.

5.4 Kationische Homopolymerisation von CHO

Aus zwei Gründen nahmen wir an, dass die verwendeten Katalysatoren die Ringöffnungspolymerisation unter den gewählten Bedingungen kationisch initiieren: Zum einen erwiesen sich all diejenigen Komplexe als inaktiv, die effektive Katalysatoren in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO_2 sind. Diese verläuft bekanntlich nach einem anionischen Koordinations-Insertions-Mechanismus. Falls die ROP von CHO nach diesem Mechanismus verläuft, sollten die besagten Verbindungen aktiv sein. Umgekehrt initiierten Komplexe, die völlig inaktiv in der Copolymerisation sind, die Homopolymerisation von CHO. Zum anderen geben die hohen Molmassen der erhaltenen Homopolymere Anlass zur Annahme, dass nur ein geringer Teil aktiv ist. Das könnte bedeuten, dass die eingesetzten Verbindungen lediglich Präkatalysatoren darstellen, die zunächst in einem weiteren Schritt den polymerisationsaktiven Katalysator bilden. Hierbei sind zwei Reaktionen denkbar: Einerseits könnte eine Ringöffnung des Cyclohexenoxids über eine $\beta\text{-H-}$

Deprotonierung mit anschließender Ringöffnung, wie sie im Falle der Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit CHO beschrieben wurde (Abb. 5.4),³ erfolgen. Diese konnte jedoch in keinem Fall beobachtet werden.

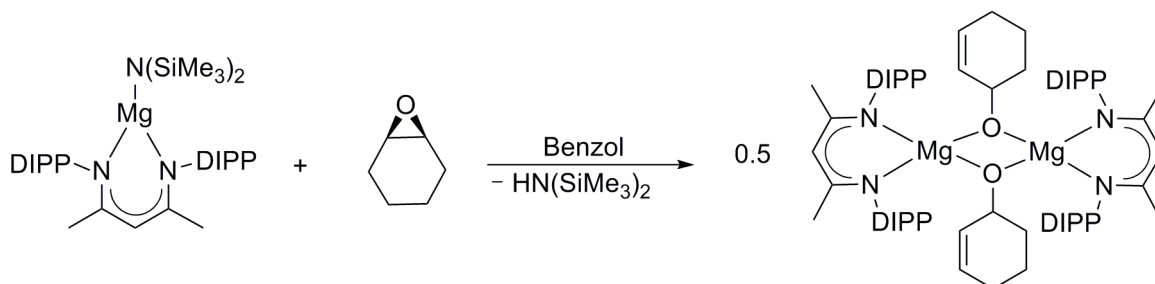


Abb. 5.4: Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit CHO.

Vielmehr ist anzunehmen, dass die Ringöffnung des Epoxids kationisch initiiert wird, indem das Epoxid am elektropositiven Metall geöffnet wird. Unter der Annahme, dass infolge des Heteroatoms im Falle von $\text{PYR}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ im Vergleich zu $\text{META}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ Lewis-acidere Metallzentren vorliegen, unterstreichen die Ansätze 1 und 3 die Wichtigkeit einer erhöhten Lewis-Acidität der Metallzentren, die zu einer Erhöhung der Aktivität führt. Aus diesem Grund entschieden wir uns dafür, die ROP von CHO mit mono- und dikationischen Komplexen zu untersuchen.

5.4.1 Monokationische Homopolymerisation

Die kationische Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden ist bereits seit längerem beschrieben worden.⁵ Die mono- und dikationischen Komplexe wurden allgemein *in situ* durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ erzeugt. Im Rahmen der monokationischen Katalysatoren beschränkten wir uns auf Untersuchungen der beiden aktivsten, neutralen Komplexe $\text{PYR}[\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ (**6**) und $(\text{BODDI})[\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**13**). Abb. 5.5 zeigt eine schematische Darstellung der monokationischen Komplexe. Zu erwähnen ist, dass zahlreiche Nebenreaktionen bei der Generierung der monokationischen Komplexe auftraten. ^1H NMR Analysen zeigten, dass die Umsetzungen nicht selektiv erfolgten. Neben der erwünschten Protonierung der aktiven Gruppe wurde ebenfalls der protonierte Ligand gefunden. Weiterhin sind zweifache Protonierungen, die zu einem dikationischen Komplex führen, anzunehmen.

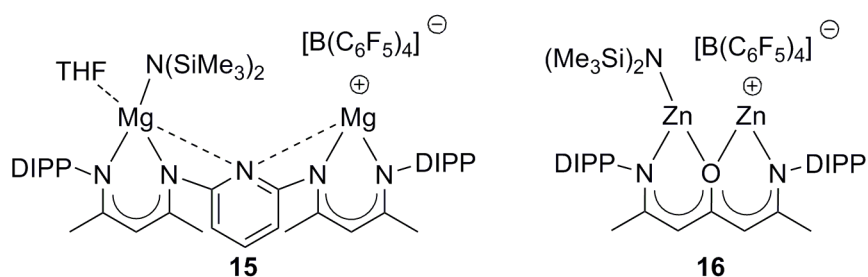


Abb. 5.5: Schematische Darstellung der monokationischen Katalysatoren **15** und **16**.

Im Vergleich zu dem neutralen Katalysator $\text{PYR}[\text{MgN(SiMe}_3)_2]_2 \cdot \text{THF}$ (**6**) (Ansatz 3) verdeutlicht Ansatz 16, dass ein einfach positiv geladener Magnesium-Monoamid-Komplex der Form **15** eine enorme Aktivitätssteigerung um den Faktor 10 bei einer gleichbleibenden Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung bewirkt (Tabelle 5.5). Auf Grund einer erhöhten Viskosität der Lösung, die ein weiteres Rühren nicht ermöglichte, wurde der Versuch bereits nach zehn Minuten abgebrochen. Die nahezu identischen Ergebnisse (betreffend Kettenlänge und Molekulargewichtsverteilung) aus Ansatz 3 und 16 lassen die Vermutung zu, dass die neutralen Komplexe die Ringöffnungspolymerisation von CHO ebenfalls nach einem monokationischen Koordinations-Insertions-Mechanismus initiieren.

Tabelle 5.5: Homopolymerisationsstudien mit monokationischen Katalysatoren.

Ansatz	Komplex	M:CHO:Toluol	t [min.]	T [°C]	isol. Aus- beute [g]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})$ / PDI
3	6	1:1000:0	75	20	0.72	177	142	335/2.49
16	15	1:1000:0	10	20	0.98	246	1480	371/2.37
17	15	1:1000:5000	6	20	2.75	625	6250	42.6/5.26
18	15	1:700:3500	20	0	2.30	406	1220	188/4.29
19	16	1:1000:3500	sofort	0	— ^a	— ^a	— ^a	65.4/5.91

a: Wegen einer unkontrollierbaren, hohen Umsetzung konnten Ausbeute, TON und TOF nicht bestimmt werden.

Wir nehmen an, dass die kationisch initiierte Homopolymerisation von CHO prinzipiell nach zwei Mechanismen verlaufen kann (Abb. 5.6). Bei diesen schematischen Betrachtungen werden vorab drei allgemeine Anmerkungen getroffen:

- In allen Verbindungen werden die Magnesiumionen durch zusätzliche CHO-Liganden stabilisiert.
- Das Gegenanion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ koordiniert lediglich sehr schwach an das Kation und spielt bei den mechanistischen Betrachtungen eine untergeordnete Rolle.
- Ebenso kann das Stickstoffatom der Pyridylenbrücke intramolekular an beide Magnesiumionen koordinieren und so die Lewis-Acidität dieser erniedrigen.

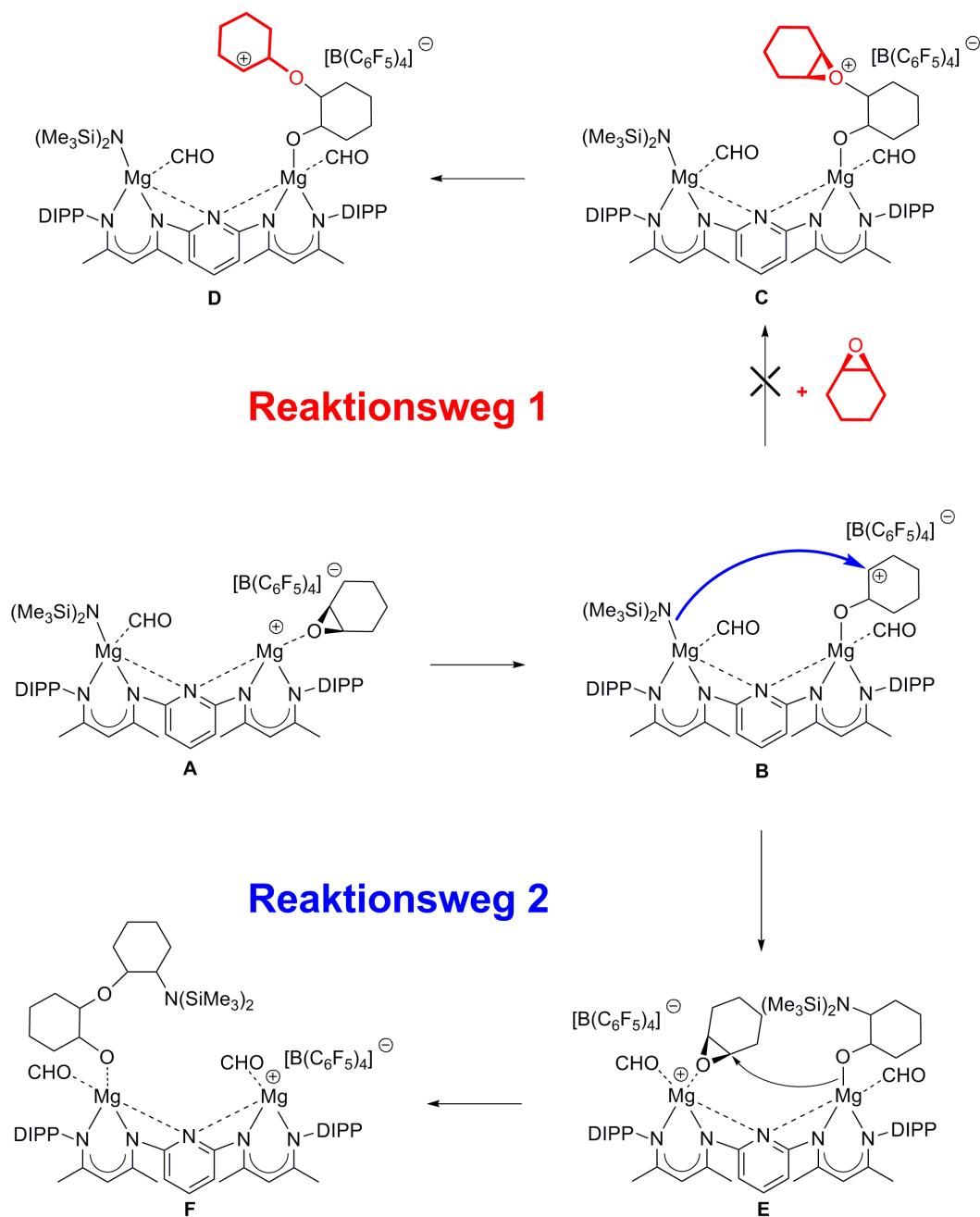


Abb. 5.6: Postulierter kationischer Koordinations-Insertions-Mechanismus.

Der *in situ* generierte monokationische Mg-Komplex **A** initiiert unter Bildung von **B** durch Ringöffnung eines Epoxids am Magnesiumkation die Homopolymerisation. Diese kann prinzipiell über zwei unterschiedliche Reaktionswege fortschreiten. An das gebildete Kation **B** kann sich zum einen ein weiteres CHO-Molekül nukleophil anlagern (**C**, **Reaktionsweg 1**). Durch erneute Ringöffnung entsteht eine um eine CHO-Einheit verlängerte Kette (**D**). Dieser Reaktionsweg würde allerdings die Ringöffnungspolymerisation des CHO's an einem Kettenende beinhalten, das von einem Kation gebildet wird. Dies hätte zur Folge, dass die Polymerisation unkontrolliert verlaufen würde und die erhaltenen Polymere vermutlich sehr hohe Polydispersitäten aufweisen würden. Die an das zweite Magnesiumion gebundene Amid-Gruppe des monokationischen Komplexes hätte keinen Einfluss auf die Homopolymerisation. Ein Effekt des Liganden bliebe aus. Verläuft die Polymerisation jedoch über **Reaktionsweg 2**, addiert die Amid-Gruppe an das Kation **B**. In dem gebildeten Komplex **E** wird die positive Ladung somit auf das zweite Magnesiumion übertragen. Durch eine weitere nukleophile Ringöffnung eines aktivierten CHO-Moleküls wird die Polymerkette um eine Monomer-Einheit (**F**) verlängert. Durch abwechselnde Koordination und Aktivierung eines Epoxids an einem der Lewis-aciden Magnesiumionen und gleichzeitiger nukleophiler Ringöffnung durch ein an das zweite Magnesiumion gebundenes Alkoxid, schreitet das Kettenwachstum fort. Auf diesem Wege wird eine kettenendkontrollierte Polymerisation ermöglicht. Auf Grund der relativ schmalen Molekulargewichtsverteilung nehmen wir an, dass die Homopolymerisation mit **15** in reinem CHO über **Reaktionsweg 2** verläuft.

Des Weiteren illustriert Ansatz 17, dass mit steigender toluolischer Verdünnung eine Erhöhung der Molekulargewichtsverteilung und eine signifikant kleinere Kettenlänge der Polymere einhergeht. Bei gleichzeitiger Erniedrigung der Temperatur und des Metall:Monomer-Verhältnisses werden wiederum längere Ketten und leicht schmalere Molekulargewichtsverteilungen erhalten (Ansatz 18). Der monokationische Zink-Komplex **16** initiiert die ROP von CHO sogar unter hoher Verdünnung unvorstellbar schnell (Ansatz 19). Die Homopolymerisation verläuft unter extrem starker Wärmeentwicklung völlig unkontrollierbar. Der Reaktionsverlauf lässt keine Aussage über die Aktivität zu. Jedoch sind TOF's von 1.000.000 anzunehmen!

Die Polymerisationscharakteristika der monokationischen Katalysatoren stehen im absoluten Einklang mit früheren Studien zu kationischen Zn- und Mg-Alkyl-, sowie -Amid-Komplexen:⁶ Es werden sehr hohe Aktivitäten bei relativ breiten Molekulargewichtsverteilungen beobachtet.

5.4.2 Dikationische Homopolymerisation

Durch Zugabe von zwei Äquivalenten $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ beabsichtigten wir die *in situ* Darstellung von dikationischen Komplexen (Abb. 5.7). Erneut sei erwähnt, dass die Protonierung nicht selektiv erfolgt.

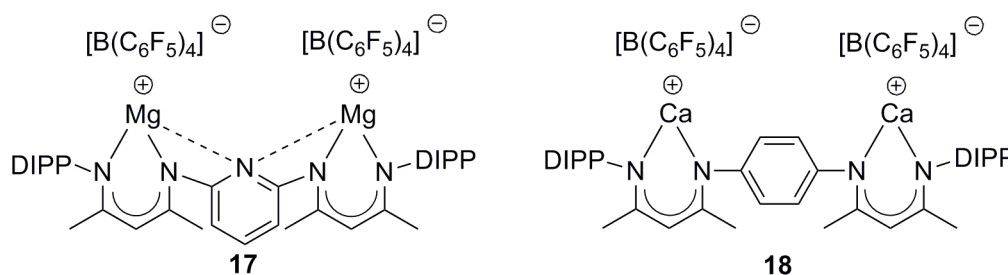


Abb. 5.7: Dikationische Mg- und Ca-Komplexe.

Der dikationische Bis(β -Diketiminat)-Magnesium-Komplex **17** zeigt sowohl in reinem CHO als auch unter toluolischer Verdünnung einen nahezu explosionsartigen Polymerisationsverlauf (Ansatz 20 und 21, Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Homopolymerisationsstudien mit dikationischen Katalysatoren.

Ansatz	Komplex	t [min.]	T [°C]	isolierte Ausbeute [g]	TON	TOF	$M_n(\cdot 10^{-3})$ / PDI
20	17	sofort	20	— ^a	— ^a	— ^a	48.0/7.67
21 ^b	17	sofort	20	~2.55	— ^a	— ^a	45.1/6.25
22	18	10	20	0.75	184	1105	82.4/5.55

a: Wegen einer unkontrollierbaren, hohen Umsetzung konnten Ausbeute, TON und TOF nicht bestimmt werden.

b: Ansatz wurde mit 1000 Äquivalenten Toluol entsprechend einem CHO:Toluol-Verhältnis von 1:1000 verdünnt.

Erneut ist eine extrem starke Wärmeentwicklung festzustellen, so dass die Polymerlösung nach Zugabe des Epoxids aus dem Reaktionsgefäß spritzt. Bei kurzen Polymerketten werden sehr hohe PDI-Werte erhalten. Diese Ergebnisse

unterstützen die Annahme, dass die Ringöffnungspolymerisation mit **15** in reinem CHO über **Reaktionsweg 2** verläuft, denn für die dikationischen Komplexe steht dieser Reaktionsweg nicht weiter zur Verfügung. Die Homopolymerisation verläuft in diesem Fall rein kationisch.

Der dikationische Ca-Komplex **18** hingegen initiiert die Homopolymerisation von CHO wesentlich langsamer (Ansatz 22). Bei hohen Umsatzzahlen werden erneut breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten.

Erstaunlicherweise zeigten die dikationischen Katalysatoren erneut eine Inaktivität in der ROP von CHO in THF-Lösung. Wir untersuchen zur Zeit die Gründe dafür.

5.5 Zusammenfassung der CHO-Homopolymerisation mit mono- und dikationischen Komplexen

Ogleich der heterogene Union-Carbid Katalysator auf Calcium basiert, repräsentieren die Katalysatoren **1** und **18** die ersten homogenen Calcium-Katalysatoren zur Homopolymerisation von CHO. Eine Vielzahl weiterer Mg- und Zn-Komplexe wurde ebenfalls untersucht. Dabei zeigten viele neutrale Katalysatoren bei relativ schmalen Molekulargewichtsverteilungen eine hohe Aktivität. Eine allgemeine Aussage über die polymerisationsaktive Spezies ist nicht anzugeben. Wir nehmen an, dass die Ringöffnungspolymerisation kationisch initiiert wird. Um diese These zu unterstützen, wurden mono- und dikationische Komplexe *in situ* synthetisiert und in der Homopolymerisation untersucht. Während diese mit den dikationischen Verbindungen unter starker Wärmeentwicklung nahezu explosionsartig und unkontrolliert verlief, zeigte der monokationische Magnesium-Monoamid-Komplex **15** einen kontrollierten Reaktionsverlauf. Dabei ist die Aktivität weiterhin außerordentlich hoch.

5.6 Experimenteller Teil

Allgemeine Prozedur zur Homopolymerisation von CHO. Zu 20.0 µmol eines bimetallischen bzw. 40.0 µmol eines monometallischen Katalysators wurden 3.93 g (40.0 mmol) CHO zugespritzt. Nachdem die Lösung für die entsprechende Zeit bei der gewünschten Temperatur gerührt wurde, wurde das Polymer durch Zugabe von

5 mL Dichlormethan und 25 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde für mehrere Stunden unter Hochvakuum getrocknet und mittels ^1H NMR, sowie GPC analysiert. Für die kationische Homopolymerisation wurden der neutrale Komplex und $[\text{PhMe}_2\text{NH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in stöchiometrischen Mengen vorgelegt. Bei Verwendung eines Lösungsmittels wurde dieses ebenfalls vorher zugegeben. Die Aufarbeitung unterscheidet sich nicht von derjenigen für die Homopolymerisation mit den neutralen Komplexen.

Synthese von $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_4$ (1**).** Zu einer gelben Lösung von 470 mg (414 μmol) $\text{PARA}[\text{CaN}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ in 5 mL Benzol wurden 2.00 g (2.04 mmol) CHO hinzugegeben. Nach wenigen Minuten fielen gelbe Nadeln aus, die separiert, mit 5 mL Hexan gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 399 mg (289 μmol , 70 %, kristallin).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.30 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.22-1.36 (m, 32H, CHO + $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.70-1.78 (m, 14H, CHO + CH_3CN), 2.02 (s, 6H, CH_3CN), 2.84 (m, 8H, CHO), 3.23-3.28 (sept, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.92 (s, 2H, CH_3CNCH), 7.13-7.16 (m, 10H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 6.35 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.9 (CHO), 24.3 (CH_3CN), 24.8 (CHO), 25.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.0 (CH_3CN), 25.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54.3 (CHO), 96.5 (CH_3CNCH), 124.6 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 124.9 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 125.3 ($\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 141.7 (C_q), 147.1 (C_q), 147.1 (C_q), 164.1 (C_q), 166.5 (C_q).

Synthese von $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_2$ (2**).** Zu einer Lösung von 1.00 g (2.04 mmol) $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ in 7 mL Benzol wurden 406 mg (4.13 mmol) CHO gegeben. Nach einer halben Stunde wurde die klare Lösung vollständig eingeeengt, um **2** nach Umkristallisation aus 8 mL Hexan in Form von farblosen Plättchen zu erhalten.

Ausbeute: 773 mg (1.43 mmol, 70 %, kristallin).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.39 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.80-0.84 (m, 4H, CHO), 1.10-1.14 (m, 4H, CHO), 1.27-1.32 (m, 4H, CHO), 1.74-1.81 (m, 4H, CHO), 3.73 (s, 4H, CHO). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 7.19 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.2 (CHO), 23.6 (CHO), 58.8 (CHO).

Synthese von $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{CHO})_2$ (3**).** Zu einer Lösung von 1.03 g (2.04 mmol) $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ in 7 mL Benzol wurden 401 mg (4.08 mmol) CHO gegeben. Nach einer halben Stunde wurde die klare Lösung vollständig eingeeengt, um **3** nach Umkristallisation aus 8 mL Hexan in Form von farblosen Plättchen zu erhalten.

Ausbeute: 864 mg (1.55 mmol, 76 %).

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.35 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.81-0.86 (m, 4H, CHO), 1.10-1.17 (m, 4H, CHO), 1.31-1.37 (m, 4H, CHO), 1.74-1.80 (m, 4H, CHO), 3.68 (s, 4H, CHO). ^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 7.22 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 19.2 (CHO), 23.7 (CHO), 58.8 (CHO).

5.7 Literatur

- 1 a) a) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.* **1960**, *47*, 486; b) E. J. Vandenberg, *Pure Appl. Chem.* **1976**, *48*, 295; c) S. Harder, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von R. Schleyer, J. H. van Lenthe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2508; d) E. Schön, X. Zhang, M. H. Chisholm, P. Chen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7278; e) W. Braune, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 64.
- 2 a) S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2738; b) M. Asami, *Chem. Lett.* **1984**, 829.
- 3 Ein vergleichbarer $\text{Ca}(\text{PO})$ -Komplex wurde bereits beschrieben: M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. Phomphrai, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717.
- 4 M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Zhen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5051.
- 5 Beschrieben wurden unter anderem Oxonium-, Sulfonium-, Diazonium-, Acyl- und Carbeniumkationen: O. Farooq, Novel Initiators for Cationic Polymerization, European Patent EP 442635, **1991**.
- 6 Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3296. Kationische Zink-Enolate zur Acrylat-Polymerisation wurden ebenfalls beschrieben: L. E. Garner, H. Zhu, M. L. Hlavinka, J. R. Hagadorn, E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14822.

6. Kapitel

Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe: Untersuchungen zur Homopolymerisation von CHO und Reaktivität gegenüber Kalium und Cäsium

6.1 Bora-Amidinat-Liganden

Das Reaktionsverhalten monoanionischer Amidinat-Liganden **C** (am) ist bereits seit längerer Zeit untersucht worden.¹ Die Koordinationschemie der zu **C** isolobalen Bora-Amidinat-Liganden **B** (bam) hingegen wurde weit weniger intensiv studiert (Abb. 6.1).² Die formal zu Amidinat-Liganden $\text{HC}(\text{NR}')_2^-$ isoelektronische Ligandenklasse $\text{RB}(\text{NR}')_2^{2-}$ setzt sich aus Alkyl- oder Phenylgruppen am Bor zusammen ($\text{R}' = \text{Ph}, t\text{Bu}, i\text{Pr}, \text{Me}$).

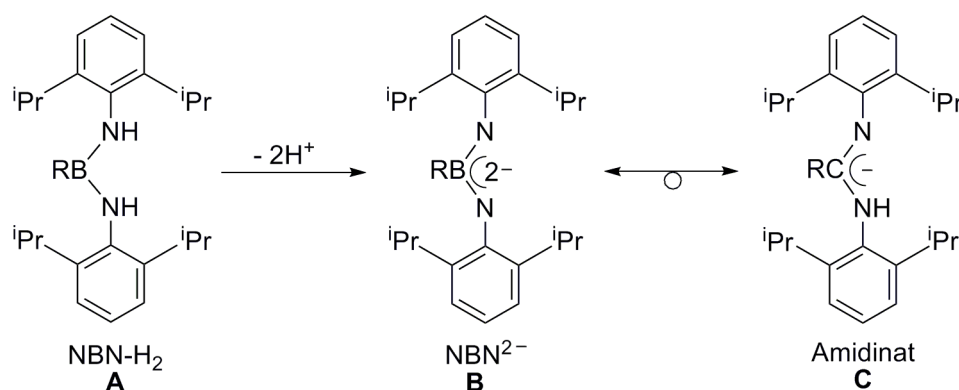


Abb. 6.1: Amidinat- und Bora-Amidinat-Liganden mit dem sterisch äußerst anspruchsvollen DIPP-Substituenten.

Durch die Arbeiten von Jan Spielmann ist bekannt, dass der heteroleptische β -Diketiminat-Mg-Komplex $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$, die Umsetzung des Aminoborans $(\text{DIPP})\text{NH}_2\text{BH}_3$ bei 20 °C in Toluol zu dem Diaminoboran-Liganden $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ (**1**) katalysiert (Abb. 6.2).³ Dabei wird angenommen, dass in einem ersten Schritt das Magnesium-Amidoboran **D** gebildet wird. Dieses reagiert mit dem

aciden Aminoboran $(\text{DIPP})\text{NH}_2\text{BH}_3$ unter Eliminierung von H_2 zu **E** weiter. Durch β -Hydrideliminierung entstehen $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}$, BH_3 und der Diaminoboran-Ligand $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ (**1**) (i). Alternativ kann **1** durch eine 1,3-H Umlagerung, die zu $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$ führt, gebildet werden (ii). Durch Reaktion von $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}$ oder $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$ mit $(\text{DIPP})\text{NH}_2\text{BH}_3$ zum Mg-Amidoboran-Komplex **D** wird der katalytische Zyklus geschlossen. Weiterhin kann auch angenommen werden, dass das hochreaktive $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgH}$ ebenso mit BH_3 zu $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgBH}_4$ reagiert.

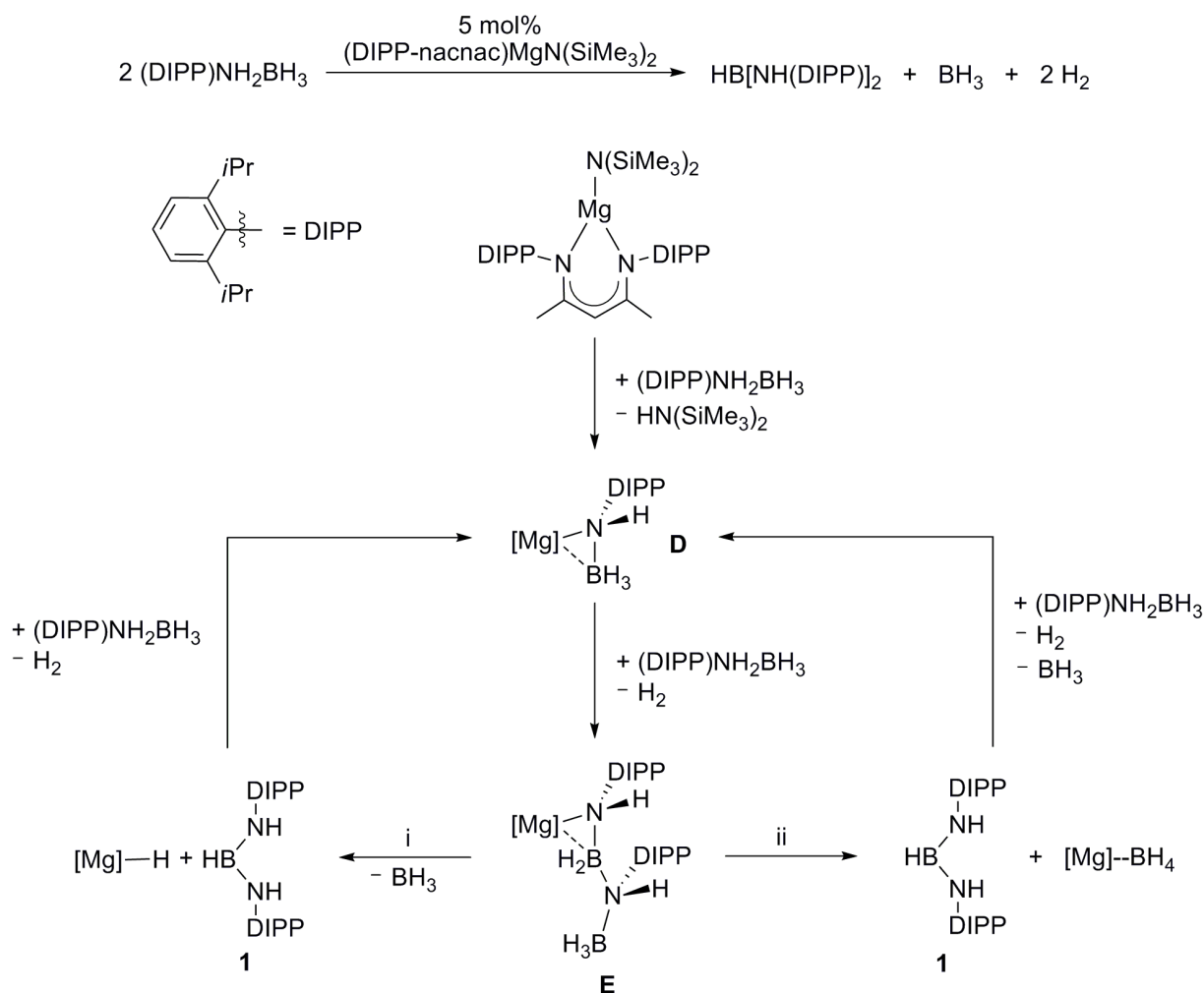


Abb. 6.2: Postulierter Reaktionsmechanismus für die katalytische Bildung von **1**.

Die planare Anordnung der N- und B-Atome des Diaminoboran-Liganden $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ (**1**) erlaubt eine Delokalisierung der Elektronenpaare der Stickstoffatome in das leere p-Orbital des Boratoms. Aus diesem Grund sind die B-N-Abstände sehr kurz (Durchschnittswert: 1.415(2) Å). Der Hybridisierungszustand beider Heteroatome kann als sp^2 hybridisiert beschrieben werden.

Der hier verwendete Bora-Amidinat-Ligand stellt den ersten bam Liganden mit einem H-Substituenten im Ligandenrückgrat dar. Das Reaktionsverhalten des Liganden $\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2$ (**1**) ist völlig unbekannt. In einem ersten Schritt sollte die Umsetzung zu monometallischen Erdalkalimetall-Komplexen der Form $\text{NBN}^{2-}\text{M}^{2+}$ vorgenommen werden.

6.2 Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe

Versuche den Bora-Amidinat-Liganden **1** mit $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$ zu deprotonieren, scheiterten vermutlich auf Grund der geringen Basizität der Mg-Verbindung. Die Direktmetallierung mit $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ verläuft dagegen relativ rasch und ergibt den einkernigen Mg-Komplex $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ (**2**) in 76 %-iger Ausbeute (Abb. 6.3). Die Bildung von zweikernigen Komplexen wird nicht beobachtet.

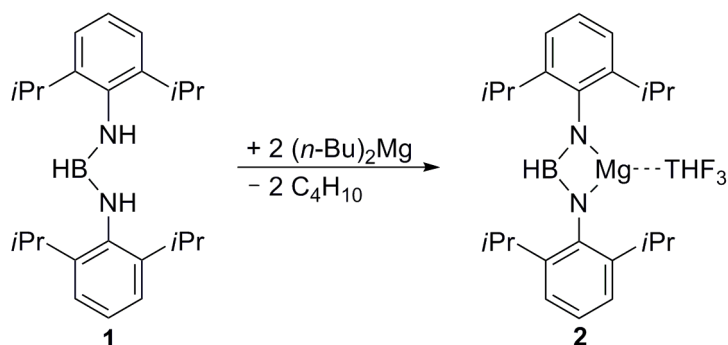


Abb. 6.3: Synthese von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ (**2**).

Die Kristallstruktur von **2** zeigt einen monomeren Komplex mit nicht-kristallographischer, ungefähre C_s -Symmetrie (Abb. 6.4, Tabelle 6.1). Die Koordinationssphäre des pentakoordinierten Magnesiums kann als trigonal bipyramidal beschrieben werden. Das Magnesiumion wird über beide Stickstoffatome der NBN-Einheit chelatisiert. Dieser Bindungstyp wird in den meisten Bora-Amidinat-Komplexen favorisiert. Der Mg-N1-Abstand von 2.025(2) Å ist dabei kürzer als der Mg-N2- Abstand (2.065(2) Å). Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die axiale Anordnung von N2 im Vergleich zur äquatorialen Anordnung von N1 zum Magnesium zurückzuführen. Der durchschnittliche $\text{Mg} \cdots \text{N}$ -Bindungsabstand von 2.045(2) Å ist wesentlich länger als im vergleichbaren Mg-Bora-Amidinat-Komplex $[\text{PhB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ (1.979(3) Å)⁴ und wird auf das unterschiedliche Substi-

tutionsmuster des Boratoms zurückgeführt. Die kurzen N-B-Abstände von jeweils 1.420(4) Å liegen außerhalb des Bereiches von 1.436(2)-1.471(4) Å,² der im Allgemeinen für N-B-Abstände in Bora-Amidinat-Komplexen gefunden wird und spiegelt die hohe Delokalisierung innerhalb der NBN-Einheit wider. Im Borazin ($B_3H_6N_3$) werden etwa ähnlich lange N-B-Bindungsabstände von 1.430(1) Å gefunden.⁵ Für den dimeren, heteroleptischen Magnesiumchlorid-Amidinat-Komplex $\{[HC[N(DIPP)]_2]MgCl \cdot THF\}_2$, in dem die Magnesiumionen ebenfalls pentakoordiniert sind, wurden die durchschnittlichen N-C-Bindungsabstände mit 1.317(3) Å bestimmt.⁶ Der NCN-Winkel beträgt 117.5(2)°. Für den NBN-Winkel im Magnesium-Bora-Amidinat-Komplex wird ein Wert von 115.9(2)° gefunden. Dieser weicht ebenfalls von dem typischen Bereich (102.6(4)-112.5(3)°) in Bora-Amidinat-Komplexen ab.² Der Vergleich mit dem sterisch anspruchsvolleren Magnesium-Bora-Guanidat-Komplex $[Pr_2NB(NDIPP)_2]Mg \cdot (THF)_2$,⁷ der zwei THF-Liganden am Magnesium enthält, unterstreicht, dass kleinere Substituenten am Boratom wie Wasserstoff zu einer Aufweitung des NBN-Winkels führen, da die Koordinationssphäre des Magnesiums in **2** durch drei zusätzliche THF-Moleküle abgesättigt wird. Der aufgespannte, viergliedrige NBNMg-Ring ist annähernd planar. Mg^{2+} liegt lediglich 0.036(1) Å oberhalb der NBN-Ebene.

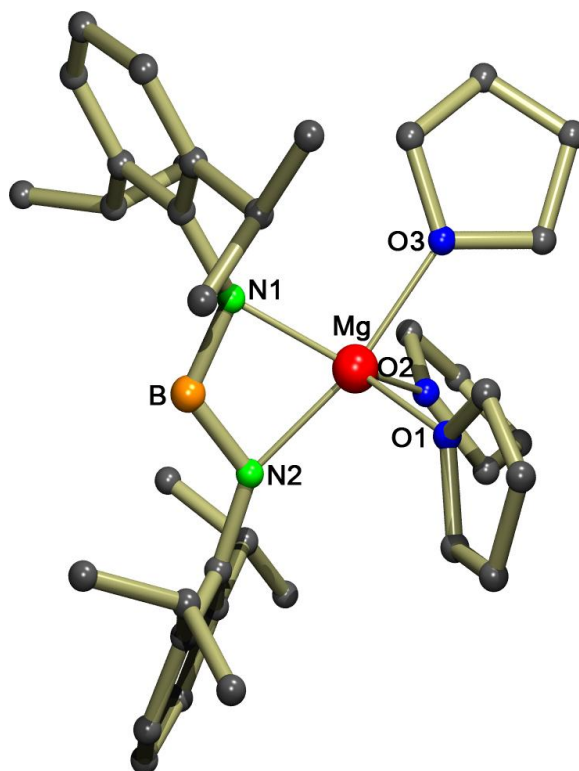
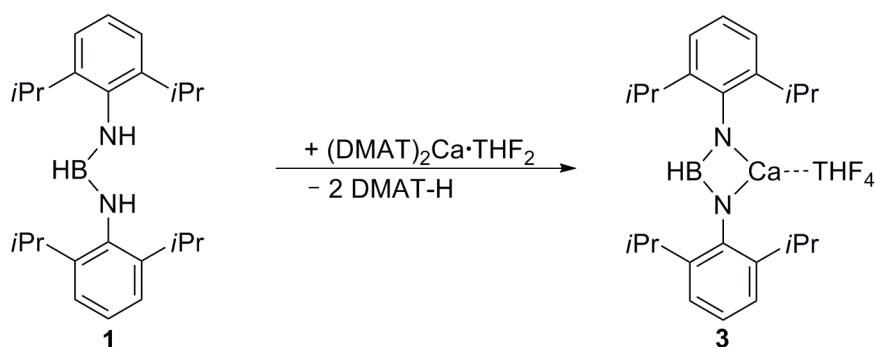


Abb. 6.4: Kristallstruktur von $[HB[N(DIPP)]_2]Mg \cdot (THF)_3$ (**2**). Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome gezeigt.

Tabelle 6.1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ (**2**).

Mg-N1	2.025(2)	Mg-N2	2.065(2)	Mg-O1	2.081(2)	Mg-O2	2.086(2)
Mg-O3	2.108(2)	N1-B	1.420(4)	N2-B	1.420(4)	N1-B-N2	115.9(2)

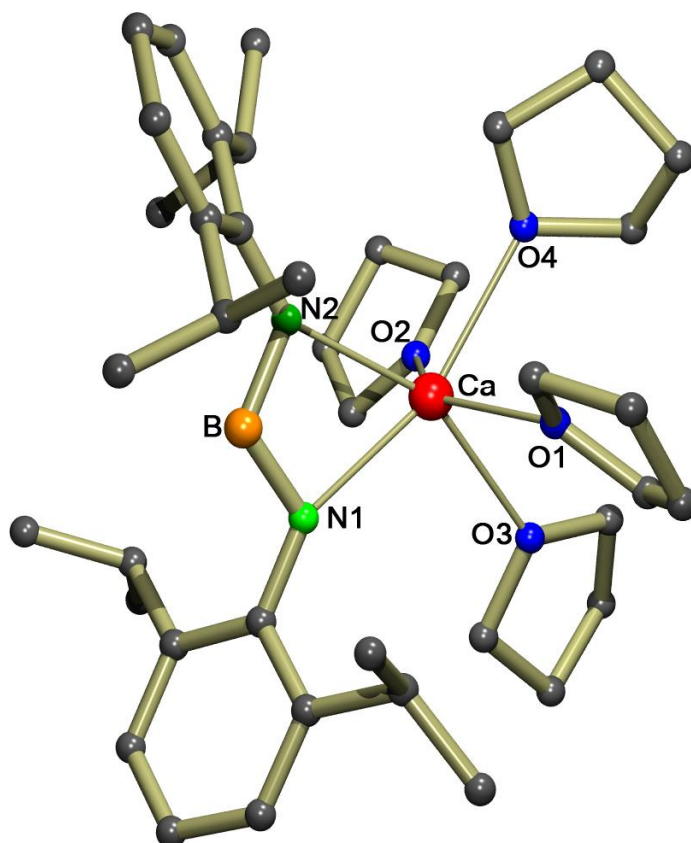
Die Umsetzung mit $(\text{DMAT})_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ ergab den ersten strukturell untersuchten Bora-Amidinat-Komplex mit einem schweren Erdalkalimetall (Abb. 6.5). Nach Rühren einer benzolischen Lösung über Nacht war eine vollständige, zweifache Deprotonierung des Liganden zu beobachten. Die Umkristallisation aus THF ergab farblose Stäbchen. Der einkernige Calcium-Komplex $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ (**3**) ist extrem luftempfindlich.

**Abb. 6.5:** Synthese von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ (**3**).

$[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ kristallisiert als monomerer Komplex mit nicht-kristallographischer, ungefährender C_2 -Symmetrie (Abb. 6.6, Tabelle 6.2). Bemerkenswerterweise liegt **3** ebenso monomer vor, da im Allgemeinen für Bora-Amidinat-Komplexe mit abnehmender Größe der Substituenten am Stickstoff und Bor eine erhöhte Aggregation der Komplexe einhergeht.⁸ Anstelle einer Dimerisierung, die vermutlich durch die sterisch anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenylgruppen an den Stickstoff-Atomen verhindert wird, wird die Koordinationssphäre des Calciumions durch vier THF-Moleküle abgesättigt. Die NBNCa-Ebene ist annähernd planar und die Ca-N- sowie Ca-O-Abstände befinden sich in einem für Calcium-Komplexe üblichen Bereich. Die N-B-Abstände von 1.429(4) (N1-B) und 1.431(4) (N2-B) sind recht kurz. Der NBN-Winkel misst $119.0(3)^\circ$ und ist somit der größte je gefundene Wert in Bora-Amidinat-Komplexen. Die Winkelaufweitung resultiert wahrscheinlich aus der beträchtlichen Größe des Calciumions.

Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$.

Ca-N1	2.314(2)	Ca-N2	2.315(2)	Ca-O1	2.410(2)
Ca-O2	2.404(2)	Ca-O3	2.478(3)	Ca-O4	2.442(2)
N1-B	1.429(4)	N2-B	1.431(4)	N1-B-N2	119.0(3)

**Abb. 6.6:** Kristallstruktur von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ (**3**). Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome gezeigt.

6.3 Erste Untersuchungen zur Homopolymerisation von CHO

Die Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe **2** und **3** können als äquivalent zu kationischen Amidinat-Komplexen betrachtet werden (Abb. 6.7). Das schwach koordinierende Anion ist hierbei im übertragenden Sinn in dem dianionischen Liganden eingebaut. Infolge ihres Lewis-aciden Metallzentrums, das zu einer kationischen Aktivierung des Substrats führen sollte, sollten diese Komplexe in ihrer Funktion als potentielle kationische Initiatoren in der Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden untersucht werden.



kationischer Amidinat-Komplex neutraler Boramidinat-Komplex

Abb. 6.7: Schematische Betrachtung kationischer Amidinat- und neutraler Bora-Amidinat-Komplexe.

Unsere Untersuchungen zur Homopolymerisation von CHO mit **2** und **3** stellen die ersten katalytischen Tests zu Bora-Amidinat-Komplexen dar. Diese wurden in 40.0 mmol reinem CHO mit einem Metall:Monomer-Verhältnis von 1:1000 bei Raumtemperatur durchgeführt. Beide Komplexe zeigten sich unter diesen Bedingungen vollständig inaktiv. Bei erhöhten Temperaturen von 100 °C konnten für $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ (**3**) kleinere Mengen Polycyclohexenoxid isoliert werden (Tabelle 6.3). Das durchschnittliche Molekulargewicht der Polymere beträgt 24.300 (theoretischer Wert: ~2900) und könnte daraufhin deuten, dass nur ein geringer Anteil des Komplexes aktiv ist. Wahrscheinlicher scheint jedoch die Annahme, dass unidentifizierte Zersetzungsprodukte die polymerisationsaktive Spezies bilden. Denn längeres Erhitzen einer Lösung von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ in THF führte bereits bei 60 °C zu Zersetzungen. Die Molekulargewichtsverteilung von 2.35 ist zudem relativ breit.

Im Falle des Mg-Komplexes $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ (**2**) sind die Polymerausbeuten bei 100 °C deutlich erhöht und die Polymerisation verläuft wesentlich kontrollierter. Es werden enge Molmassenverteilungen von 1.28 erhalten (Tabelle 6.3). Das durchschnittliche Molekulargewicht der Polymere von 40.600 stimmt mit dem theoretischen Wert (39.000) nahezu überein und deutet auf eine vollständige Aktivität des Katalysators hin. Eine Lösung von **2** in THF bewies sich auch nach Erhitzen über Nacht bei 100 °C als thermostabil, und deutet daraufhin, dass der Komplex die polymerisationsaktive Spezies abbildet.

Tabelle 6.3: Homopolymerisationsstudien mit $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ (**2**) und $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ (**3**) (T = 100 °C, Metall:Monomer-Verhältnis 1:1000).

Komplex	t [h]	T [°C]	isolierte Ausbeute	TON	TOF	$M_n (\cdot 10^{-3})/\text{PDI}$
3	22	100	118 mg (3 %)	30	1.4	24.3/2.35
2	22	100	1.58 g (40 %)	398	18	40.6/1.28

Die Polymerisationsergebnisse geben weiterhin Grund zur Annahme, dass die Lewis-Acidität der Metalle in der Homopolymerisation von CHO eine wichtige Rolle spielt. Mit einer erhöhten Lewis-Acidität des Metalles geht eine erhöhte Aktivität und eine kontrolliertere Homopolymerisation einher.

6.4 Umsetzungen der Erdalkali-Bora-Amidinate mit K und Cs

6.4.1 Metall(I)-Metall(I)-Verbindungen

Die Darstellung subvalenter Metall-Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen beschäftigt seit einigen Jahrzehnten weltweit viele Forschungsgruppen. Im Falle der Erdalkalimetalle und des Zinks sind niedrige Oxidationsstufen von +1 nicht begünstigt. Erst 2004 gelang die Darstellung einer Zink-Zink-Verbindung ($\text{Cp}^*\text{Zn-ZnCp}^*$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) durch Umsetzung von ZnCp^*_2 mit ZnEt_2 .⁹ 2007 publizierten Jones und Mitarbeiter die Synthese und Charakterisierung einer Magnesium(I)-Verbindung. Die Reduktion des β -Diketiminat-Magnesiumiodid-Komplexes $(\text{DIPP-nacnac})\text{MgI} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ und des Guanidat-Magnesiumiodid-Komplexes $\text{LMg}(\mu\text{-I})_2\text{MgL}$ ($\text{L} = (\text{iPr}_2\text{N})\text{C}[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})_2]$) mit Kalium führte zur Bildung subvalenter Magnesium(I)-Verbindungen (Abb. 6.8).¹⁰ Diese bemerkenswerte Entwicklung auf dem Gebiet der Metall-Metall-Komplexe verdeutlicht, dass neben β -Diketiminat- auch Guanidat-Liganden in der Lage sind, diese hochreaktiven Spezies zu stabilisieren. Kürzlich wurde ebenfalls über die Stabilisierung von Pb(II) -¹¹ und Ge(II) -Komplexen¹² unter Verwendung von Guanidat- und den zu Bora-Amidinat isoelektronischen Amidinat-Liganden berichtet.

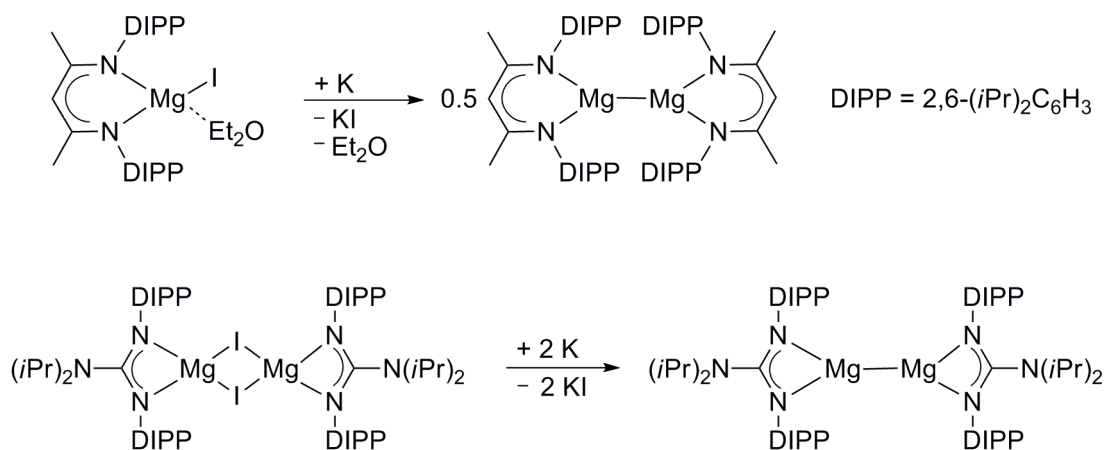


Abb. 6.8: Darstellung von Mg(I)-Verbindungen.

Westerhausen und Mitarbeiter beschrieben 2009 die Synthese und Kristallstruktur einer Ca(I)-Verbindung (Abb. 6.9).¹³

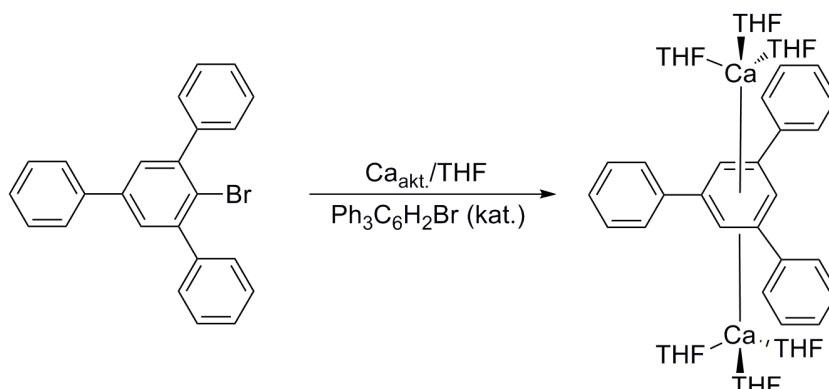


Abb. 6.9: Inverser Ca(I)-Sandwich-Komplex.

Die Reaktion von Brom-2,4,6-Triphenylbenzol mit aktiviertem Calcium führte zu dem inversen Sandwich-Komplex $[(\text{THF})_3\text{Ca}\{\mu\text{-C}_6\text{H}_3\text{-1,3,5-Ph}_3\}\text{Ca}(\text{THF})_3]$.

Des weiteren beschrieben Robinson *et al.* die Synthese eines $\text{Ga}\equiv\text{Ga}$ -Gallyns ($\text{Na}_2[\text{Mes}^*\text{C}_6\text{H}_3\text{-Ga}\equiv\text{Ga-C}_6\text{H}_3\text{Mes}^*_2]$ mit $\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$), das durch Reduktion von $(\text{Mes}^*\text{C}_6\text{H}_3)\text{GaCl}_2$ mit Natrium erhalten werden konnte (Abb. 6.10). Die Kristallstruktur des Gallyns zeigt, dass die Struktur durch zwei Na^+ -Ionen, die sich ober- und unterhalb der $\text{Ga}\equiv\text{Ga}$ -Ebene befinden, vervollständigt wird. Es ist anzunehmen, dass die Na^+ -Ionen dabei mit dem π -System der 2,6-Dimesitylphenylringe wechselwirken.

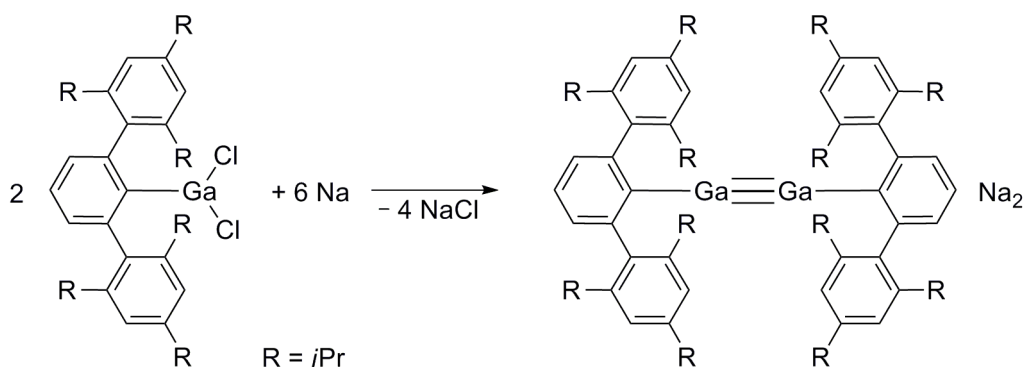


Abb. 6.10: Synthese des Gallyns.

Ähnliche Überlegungen führten zur Synthese einer Zink(I)-Zink(I)-Verbindung (Abb. 6.11).¹⁴ In Abhängigkeit des sterischen Anspruchs des α -Diimin-Liganden

ermöglichte die Reduktion des α -Diimin-Zinkchlorids mit Na und K die Isolierung einer Zink(I)-Zink(I)-Verbindung der Form $[\text{Zn}^{\text{I}}_2\text{L}_2\text{M}_2]$ oder eines Zink(II)-Komplexes der Form $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}_2\text{M}_2]$. Die Kristallstrukturen zeigten, dass die Alkalimetalle entweder an Liganden wie THF und Et_2O gebunden sind oder mit dem π -System der N-Phenylringe in Wechselwirkung treten.

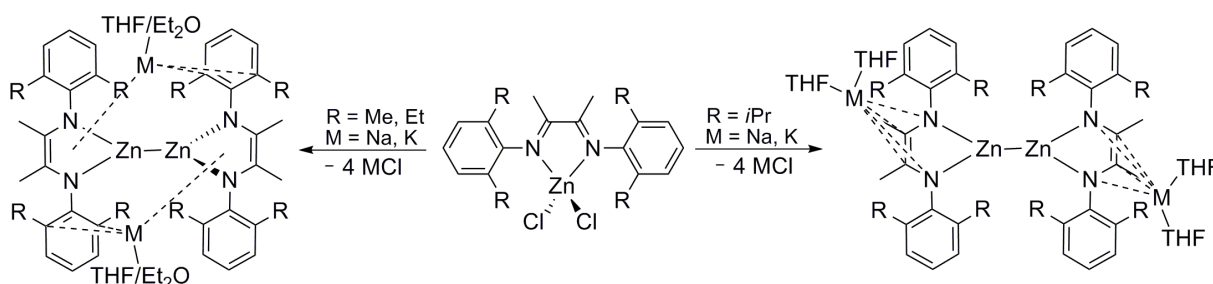


Abb. 6.11: Reduktion von α -Diimin-Zinkchlorid.

Bis heute ist die Erdalkalimetall(I)-Chemie auf β -Diketiminat- und Guanidat-Liganden beschränkt. Eine Erweiterung dieses Gebietes auf neue Liganden und schwerere Erdalkalimetalle ist wünschenswert. Wir erhofften uns, dass eine Reduktion der Erdalkalimetall-Bora-Amidinat-Komplexe, ähnlich wie in Abb. 6.10 und Abb. 6.11 gezeigt, Erdalkalimetall(I)-Verbindungen zugänglich macht (Abb. 6.12). Unsere Wahl fiel auf die starken Reduktionsmittel Kalium und Cäsium.

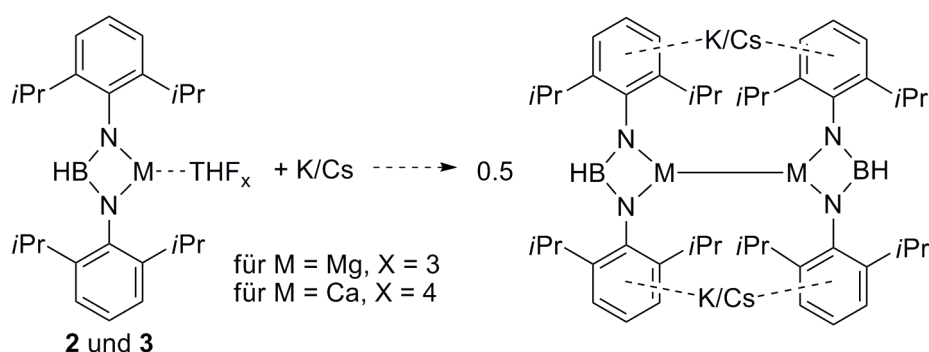


Abb. 6.12: Strategie zur Synthese einer Mg(I)- bzw. Ca(I)-Verbindung durch Reduktion mit K oder Cs.

6.4.2 Umsetzungen von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ mit K und Cs

Obwohl die Reduktion des Mg-Komplexes **2** mit den Alkalimetallen bereits bei RT langsam abläuft, wurden die Reduktionen auf Grund der schlechten Löslichkeit von **2** bei 60 °C durchgeführt. Dabei wurde die Bildung von metallischem Magnesium und

farblosen Stäbchen beobachtet. Die Kristallstruktur und ^1H NMR spektroskopische Untersuchungen des Produkts belegen, dass die Reduktion mit Kalium zu der gemischt-metallischen Verbindung $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{MgK}_2\cdot(\text{THF})_4$ (**4**) führt (Abb. 6.13).¹⁵

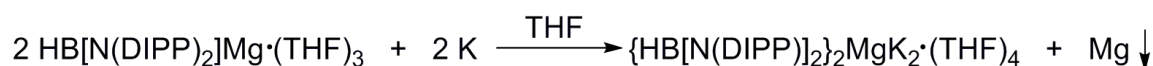


Abb. 6.13: Reaktionsgleichung der Reduktion von **2** mit Kalium.

Die Kristallstruktur von **4** zeigt einen monomeren, zentrosymmetrischen Komplex, in dem Mg^{2+} beide Bora-Amidinat-Liganden verbrückt (Abb. 6.14, Tabelle 6.4).

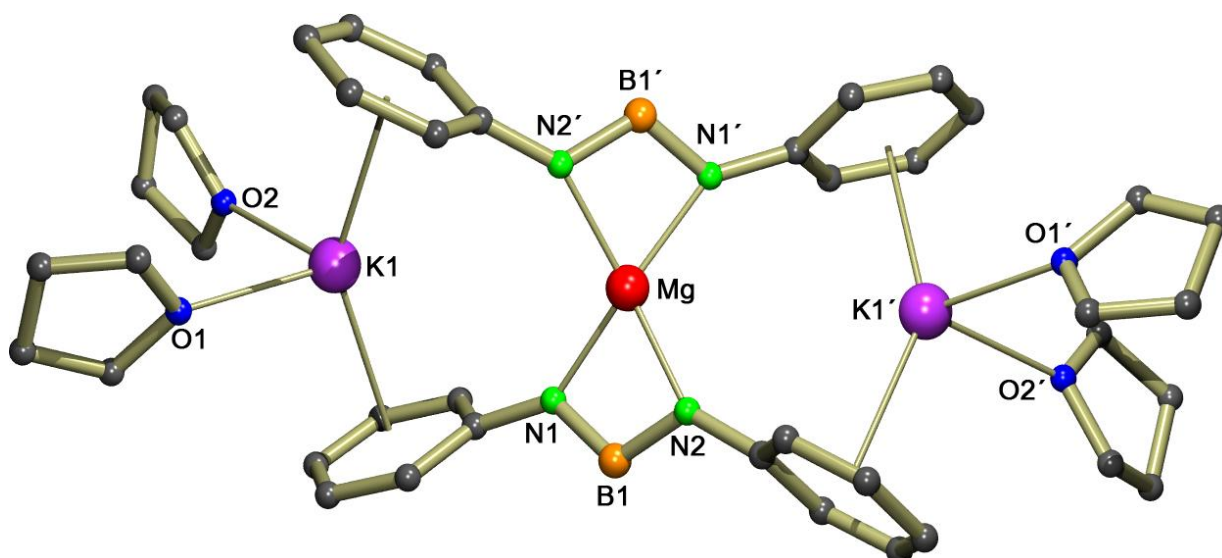


Abb. 6.14: Kristallstruktur von $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{MgK}_2\cdot(\text{THF})_4$ (**4**). Zur besseren Übersicht sind keine H-Atome und *iPr*-Substituenten gezeigt.

Tabelle 6.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{MgK}_2\cdot(\text{THF})_4$ (**4**).

Mg-N1	2.057(3)	Mg-N2	2.045(3)	K1-O1	2.651(4)
K1-O2	2.709(5)	K1...Ar _{Zentrum}	3.021(2)	K1'...Ar _{Zentrum}	3.155(2)
N1-B1	1.408(5)	N2-B1	1.450(5)	N1-Mg-N2	71.6(1)
N1-B1-N2	114.3(3)	O1-K1-O2	79.4(2)		

Die $\text{Mg}\cdots\text{N}$ -Abstände und der NBN-Bindungswinkel sind gut vergleichbar mit denen in dem einkernigen Mg-Komplex $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg}\cdot(\text{THF})_3$ (**2**). Die unterschiedlichen N-B-Bindungsabstände in **4** deuten auf eine unvollständige Ladungsdelokalisierung innerhalb der NBN-Einheit hin. Vervollständigt wird die Struktur durch zwei K^+ -Ionen,

die durchschnittliche Abstände von 3.021(2) und 3.155(2) Å zu den N-Arylringen der Bora-Amidinat-Liganden aufweisen. Die Kaliumionen werden durch zwei zusätzliche THF-Liganden abgesättigt.

Die Umsetzung von **2** mit Cäsium bestätigte ebenfalls, dass der Bora-Amidinat-Ligand unter den gewählten Bedingungen nicht in der Lage ist eine Mg(I)-Verbindung zu stabilisieren. Der Ausfall von elementarem Magnesium ist sehr rasch nach Zugabe des Cäsiums bei RT zu beobachten. Es zeigte sich ebenfalls eine Unlöslichkeit des Produktes in THF, dass aus dieser Lösung kristallin ausfiel. Infolge von Zwillingsproblemen ließ sich die Kristallstruktur nicht zufriedenstellend lösen. Dennoch zeigt eine bestmögliche Verfeinerung der Struktur, dass die Reduktion mit Cäsium analog zur Reaktion mit Kalium zu einem vergleichbaren Produkt führt (Abb. 6.15).

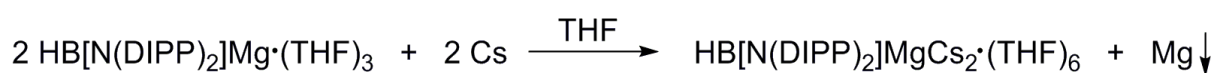


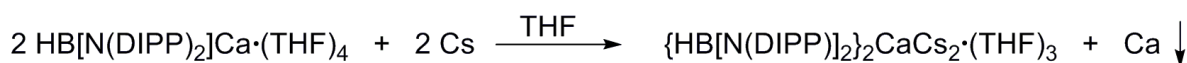
Abb. 6.15: Reaktionsgleichung der Reduktion von **2** mit Cäsium.

Unter Ausfall von elementarem Magnesium entsteht der heterometallische Komplex $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\}_2\text{MgCs}_2\cdot(\text{THF})_4$. Infolge der vollständigen Unlöslichkeit des Produktes in THF blieb eine NMR spektroskopische Charakterisierung aus.

6.4.3 Umsetzungen von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4]$ mit K und Cs

Die Reduktion von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4]$ (**3**) mit dem leichteren Alkalimetall Kalium verlief in THF wesentlich schneller als im Falle des Mg-Komplexes **2**. Jedoch waren Versuche ein wohldefiniertes Produkt zu isolieren und charakterisieren ohne Erfolg. Während der Umsetzung mit Kalium konnte der Ausfall von elementarem Calcium beobachtet werden. Dies deutet daraufhin, dass analog zum Reaktionsverhalten des Bora-Amidinat-Magnesium-Komplexes (**2**) gegenüber K und Cs unter den gewählten Bedingungen eine Metall(I)-Verbindung instabil ist.

Die Umsetzung von **3** mit elementarem Cs ermöglichte nach 80 Stunden bei 65 °C in THF entsprechend Abb. 6.16 die Isolierung der gemischt-metallischen Verbindung $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\}_2\text{CaCs}_2\cdot(\text{THF})_3$ (**5**).

Abb. 6.16: Synthese von **5**.

Durch Umkristallisation aus einer gesättigten THF-Lösung konnte **5** kristallin erhalten werden. Die Kristallstruktur zeigt, dass $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\}_2\text{CaCs}_2\cdot(\text{THF})_3$ als Koordinationspolymer vorliegt (Abb. 6.17, Tabelle 6.5).

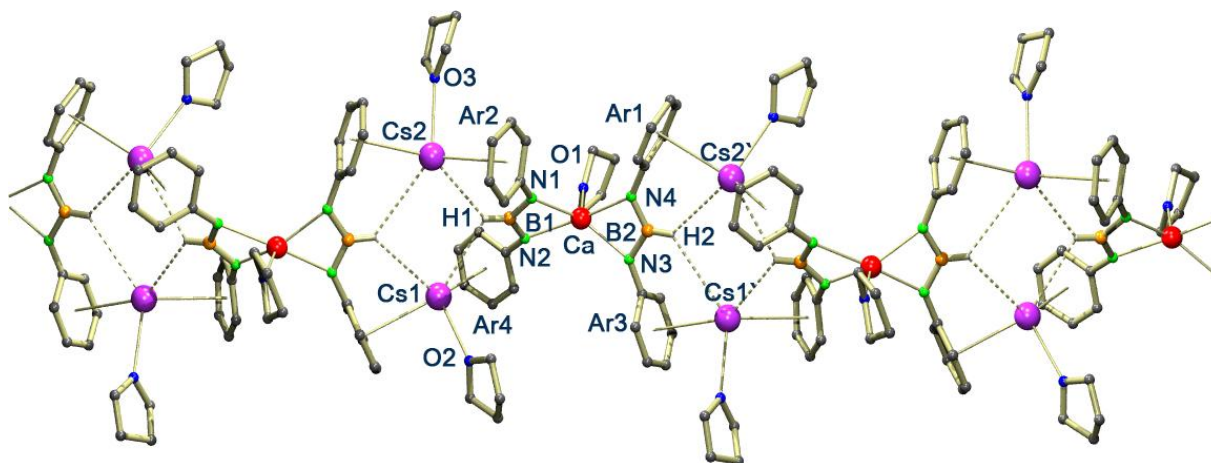


Abb. 6.17: Kristallstruktur von $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\}_2\text{CaCs}_2\cdot(\text{THF})_3$ (**5**). Zur besseren Übersicht sind mit Ausnahme der BH-Wasserstoffatome H1 und H2 keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Tabelle 6.5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\}_2\text{CaCs}_2\cdot(\text{THF})_3$ (**5**).

Ca-N1	2.340(5)	Ca-N2	2.391(5)	Ca-N3	2.352(5)
Ca-N4	2.346(5)	Ca-O1	2.403(7)	N1-Ca-N2	62.4(2)
N3-Ca-N4	62.7(2)	N1-B1	1.403(9)	N2-B1	1.429(9)
N3-B2	1.384(9)	N4-B2	1.433(9)	N1-B1-N2	120.0(5)
N3-B2-N4	120.4(5)	Cs1-O2	3.079(7)	Cs2-O3	3.023(6)
Cs1...H1	3.360(7)	Cs1'...H2	3.625(7)	Cs2...H1	3.329(7)
Cs2'...H2	3.661(7)	Cs1'...Ar3 _{Zentrum}	3.281(7)	Cs1...Ar4 _{Zentrum}	3.273(7)
Cs2'...Ar1 _{Zentrum}	3.220(7)	Cs2'...Ar2 _{Zentrum}	3.245(7)		

Ähnlich wie in der gemischt-metallischen Verbindung **4** verbrückt das zentrale Erdalkalimetallion Ca^{2+} zwei Bora-Amidinat-Liganden. Dabei wird formal eine $[\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})_2]\}_2\text{Ca}]^{2-}$ -Einheit ausgebildet. Im Unterschied zum einkernigen Ca-Komplex **3** werden in der heterometallischen Verbindung **5** wesentlich längere Ca-N-Bindungsabstände gefunden. Der durchschnittliche $\text{Ca}\cdots\text{N}$ -Abstand ist um 0.042(5) Å länger als in **3**. Durch den erhöhten sterischen Anspruch der Bora-Amidinat-

Liganden wird Ca^{2+} lediglich durch ein zusätzliches THF-Molekül abgesättigt, so dass die Koordinationszahl des Calciums fünf beträgt. Dabei kann die Koordinationssphäre des pentakoordinierten Calciums als ungefähr quadratisch pyramidal beschrieben werden. Die signifikanten Unterschiede der N-B-Bindungsabstände innerhalb eines Bora-Amidinat-Liganden deuten auf eine unvollständige Ladungsdelokalisierung hin. Im Gegensatz zur gemischt-metallischen Mg/K- und Mg/Cs-Verbindung verbrücken die Cs^+ -Ionen zwischen zwei $[\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{Ca}]^{2-}$ -Einheiten. Der durchschnittliche Abstand zu den Zentren der N-Arylringe beträgt dabei 3.255(7) Å. Die Cäsiumionen werden jeweils durch einen zusätzlichen THF-Liganden abgesättigt und zeigen jeweils zwei weitere BH-Kontakte. Es gibt keine Hinweise auf zusätzliche agostische Wechselwirkungen.

6.5 Umsetzungen von $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ mit Cs

Die Umsetzung von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ mit Cäsium wurde ^1H NMR spektroskopisch verfolgt. Die Deutung der Spektren war äußerst kompliziert, da häufig stark verbreitete Signale vorlagen. Jedoch gab ein Set von scharfen Signalen Anlass zur Annahme, dass auch eine metallierte 2,6-Diisopropylanilid-Verbindung der Form $(2,6\text{-iPrC}_6\text{H}_3\text{NH})_x\text{M}$ gebildet wird. Um einen Einblick über die Zusammensetzung des Rohproduktes zu gewinnen, wurden die Proben mit deuteriertem Methanol gequenchet. Die Untersuchungen zeigten, dass die Hydrolyse tatsächlich 2,6-Diisopropylanilin ergab. Dieser Befund ließ auf unerwartete Nebenreaktionen während der Reduktion mit Cäsium schließen. Um die Bildung der metallischen 2,6-Diisopropylanilid-Spezies erklären zu können, wurden Experimente mit dem diprotischen Liganden **1** und elementarem Cäsium durchgeführt. An dieser Stelle schien eine Reduktion von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$, die zur Bildung von $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Cs}_2$ und elementarem Calcium führt, plausibel. Der dicäsiierte Komplex sollte infolge von Zersetzungsreaktionen zur Bildung des Cäsium(2,6-Diisopropylanilids) $[\text{HN}(\text{DIPP})]\text{Cs}$ führen. Folglich wurde das Reduktionsverhalten des Bora-Amidinat-Liganden **1** mit Cs untersucht. Des Weiteren sind bis heute keine Cäsium-Bora-Amidinat-Komplexe bekannt.

Im Verlauf der Umsetzung des diprotischen Liganden $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ mit einem Überschuss Cäsium in THF bei 60 °C wurde die vermehrte Bildung von gelben Stäbchen beobachtet. Nach 70 Stunden wurde vom überschüssigen Cäsium abgetrennt und zur weiteren Kristallisation abgekühlt. Abb. 6.18 und Abb. 6.19 zeigen jeweils einen Teilausschnitt der komplexen Kristallstruktur des Produktes **6** für die Umsetzung des diprotischen Liganden mit Cäsium.

Im Festkörper wird für die Umsetzung des Liganden mit Cäsium ein Koordinationspolymer vorgefunden, das sich aus zwei polymeren Ketten zusammensetzt. Diese besitzen interessanterweise eine unterschiedliche Ladung. Das Koordinationspolymer besteht zum einen aus einer positiv geladenen Cäsium(2,6-Diisopropylanilid)-Einheit der Zusammensetzung $\{[\text{HN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3\}^+$ (Abb. 6.18) und zum anderen aus einer negativ geladenen Einheit der Zusammensetzung $\{(\text{DIPP})\text{N}[\text{HBN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3^-\cdot(\text{THF})_4$ (Abb. 6.21), die ein neues zweifach negativ geladenes Ligandengerüst der Form NBNBN^{2-} enthält.

Aus Gründen der besseren Verständlichkeit wird die komplexe Kristallstruktur von **6** ($\{(\text{DIPP})\text{N}[\text{HBN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3^-\cdot(\text{THF})_4$, $[\text{HN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3$) im Folgenden anhand der beiden Polymerketten beschrieben.

Abb. 6.18 zeigt den Kristallstrukturausschnitt der zentrosymmetrischen $\{[\text{HN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3\}^+$ -Einheit und beschreibt die erste Kristallstruktur eines Cäsiumanilids. Dabei sind die Anilidanionen $[\text{HN}(\text{DIPP})]_2^-$ sandwichartig von drei Cs^+ -Ionen umgeben. Cs_3 ist an N4 und N4' gebunden (Bindungsabstand: 3.043(4) Å). Zum Vergleich messen die durchschnittlichen Li...N-Bindungsabstände in dem Lithiumamid-Komplex $[\text{PhN}(\text{H})\text{Li}]_6\cdot(\text{THF})_8$, der im Festkörper eine Leiterstruktur ausbildet, 2.075(5) Å.¹⁶ Zudem werden zusätzliche Wechselwirkungen der Cäsiumionen zu den Kohlenstoffatomen C37 (C37') bzw. C38 (C38') (Bindungsabstände: 3.174(4) Å bzw. 3.312(4) Å) der Anilideinheiten, die infolge einer erhöhten Ladungsdelokalisierung signifikant negativ geladen sind, gefunden. Die negative Ladungsverteilung des Amid-Stickstoffes über die C_{ipso} - und C_{ortho} -Kohlenstoffatome des Ringes ermöglicht somit auch eine azabenzylische Koordination des Cäsiums. Die azabenzylische Koordination des Liganden wird durch den Befund eines äußerst kurzen C_{ipso} -N-Bindungsabstandes von 1.348(7) Å belegt.¹⁷ Die relativ kurze C_{ipso} -N- und die lange C_{ipso} - C_{ortho} -Bindung weisen auf eine Ladungsdelokalisierung in den Ring und eine Akkumulierung der negativen Ladung an C_{ortho} hin. In der polymeren Kaliumanilidstruktur $[(\text{Dioxan})_{1.5}\text{K}\{\text{N}(\text{H})\text{-2,6-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\}\cdot(\text{Dioxan})_{0.5}]_\infty$ werden C_{ipso} -N-Bindungs-

abstände von 1.351(3) Å gefunden.¹⁸ Die beiden Cs⁺-Ionen Cs1 und Cs1' zeigen Kontakte zum Anilid-Stickstoffatom N4 respektive N4' (Bindungsabstand: 3.043(4) Å), als auch zum N-Arylring der Anilid-Einheit (Bindungsabstand: 3.432(4) Å). Darüber hinaus verbrücken Cs1 und Cs1' die {[HN(DIPP)]₂Cs₃}⁺- mit der {(DIPP)N[HBN(DIPP)]₂Cs₃⁻·(THF)₄-Einheit über zwei Kontakte zu den Arylringen des NBNBN-Liganden (Bindungsabstand: 3.491(4) Å) als auch über BH...Cs1-Kontakte (Bindungsabstand: 3.11(4) Å) (Abb. 6.19). Tabelle 6.6 fasst die wichtigsten Bindungslängen (Å) und -winkel (°) zusammen.

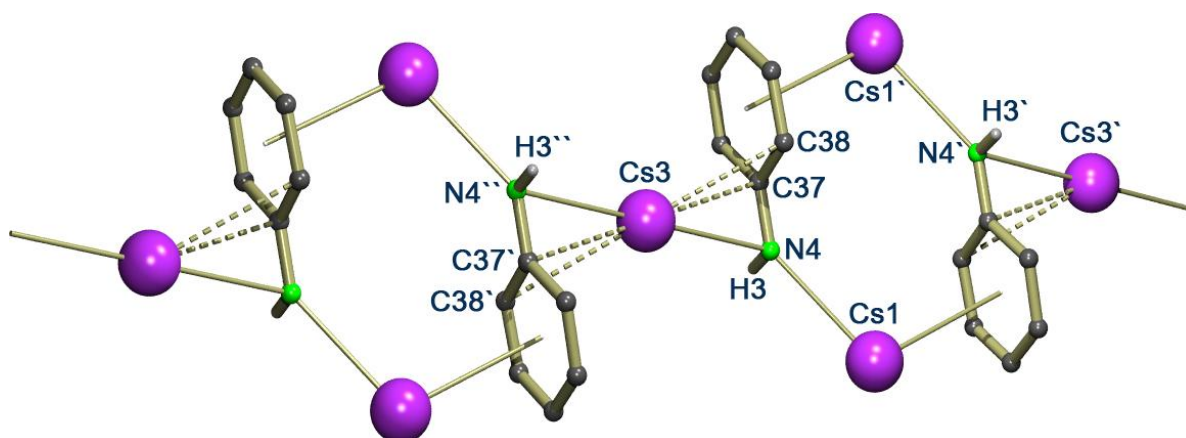


Abb. 6.18: Kristallstrukturausschnitt der {[HN(DIPP)]₂Cs₃}⁺-Einheit. Zur besseren Übersicht sind mit Ausnahme der NH-Wasserstoffatome H3, H3' und H3'' keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

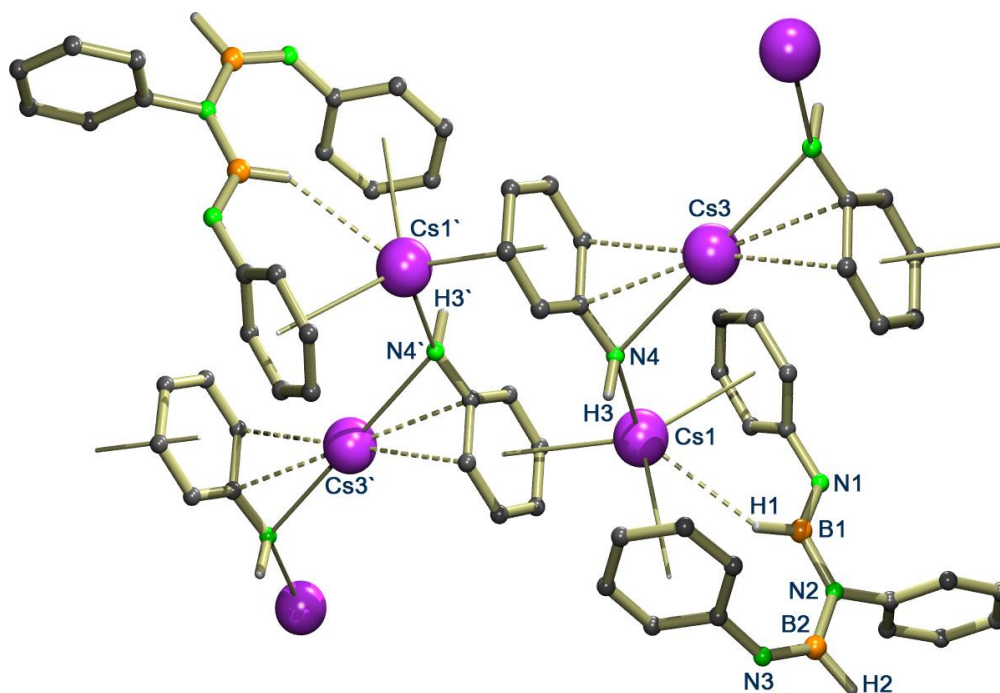
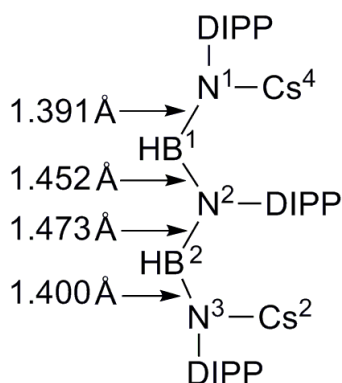


Abb. 6.19: Kristallstrukturausschnitt der untereinander vernetzten Einheiten. Zur besseren Übersicht sind mit Ausnahme der NH-Wasserstoffatome H3 und H3' und der BH-Wasserstoffatome H1 und H2 keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Tabelle 6.6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der $\{[\text{HN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3\}^+ \cdot (\text{THF})_2$ -Einheit.

Cs1-N4	3.043(4)	Cs1...H1	3.11(4)	Cs1...Ar _{Zentrum/Anilid}	3.432(4)
Cs1...Ar _{Zentrum/NBNBN}	3.491(4)	Cs3-N4	3.315(4)	N4-Cs3-N4`	180.0
Cs3...C37	3.174(4)	Cs3...C38	3.312(4)	C _{ipso} -N	1.348(7)

Abb. 6.21 zeigt den Kristallstrukturausschnitt der $\{(\text{DIPP})\text{N}[\text{HBN}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{Cs}_3^- \cdot (\text{THF})_4$ -Einheit. Beide Cs^+ -Ionen Cs_2 und Cs_4 überbrücken die dianionischen NBNBN-Liganden jeweils über Wechselwirkungen zu dem π -System der N-Arylringe und den terminalen Stickstoffatomen des Liganden. Dabei sind insbesondere die Bindungsabstände zu Cs_2 im Vergleich zu Cs_4 stark verkürzt. Zum Beispiel misst der $\text{Cs}_2\text{-N}_3$ -Bindungsabstand 2.978(5) Å, während für den $\text{Cs}_4\text{-N}$ -Bindungsabstand ein Wert von 3.140(9) Å gefunden wird. Die Koordinationssphäre von Cs_2 wird weiterhin durch zusätzliche Wechselwirkungen zu zwei THF-Liganden und einem $\text{BH}\cdots\text{Cs}_2$ -Kontakt (Abstand: 2.96(4) Å) abgesättigt. Währenddessen weist Cs_4 neben zwei Bindungen zu den terminalen Stickstoffatomen N_1 und N_1'' (Bindungsabstand: 3.168(4) Å) eine Verbrückung zu den beiden NBNBN-Liganden über Kontakte zu dem mittleren N-Arylsystem der NBNBN_2^{2-} -Einheit (Bindungsabstand: 3.197(3) Å) auf. Das Cäsiumion bindet dabei sandwichartig jeweils η^6 an die parallel zueinander angeordneten Phenylringe. Die NBNBN_2^{2-} -Einheit verknüpft zum einen die Polymerketten untereinander und weist zum anderen im Vergleich zum Bora-Amidinat-Liganden (NBN_2^{2-}) interessante Strukturmerkmale auf. Im Gegensatz zum Bora-Amidinat-Liganden chelatisieren die beiden Stickstoffatome nicht ein einzelnes Metallion. Des Weiteren werden jeweils ein kurzer und ein langer B-N-Abstand gefunden. Der $\text{N}_1\text{-B}_1$ -Bindungsabstand beträgt zum Beispiel 1.391(7) Å, während der $\text{N}_2\text{-B}_1$ -Abstand 1.452(7) Å misst (Abb. 6.20).

**Abb. 6.20:** NB-Bindungsabstände der NBNBN-Einheit.

Die signifikanten Unterschiede der N-B-Bindungsabstände deuten auf eine eingeschränkte Delokalisierung innerhalb der NBNBN-Einheit hin. Aus diesem Grund glauben wir, dass die Resonanzstruktur **G** die wichtigste der gezeigten Resonanzformeln ist (Abb. 6.22).

Insbesondere weichen auch die NBN-Winkel (durchschnittlicher Bindungswinkel: $127.6(3)^\circ$) von dem typischen Bereich der NBN-Winkel ($102.6(4)$ - $112.5(3)^\circ$), der in Bora-Amidinen gefunden wird, ab. Der große N2-B2-N3-Winkel von $131.3(3)^\circ$ weicht nahezu um 20° von dem oberen Wertebereich ab. Tabelle 6.7 fasst die wichtigsten Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) zusammen.

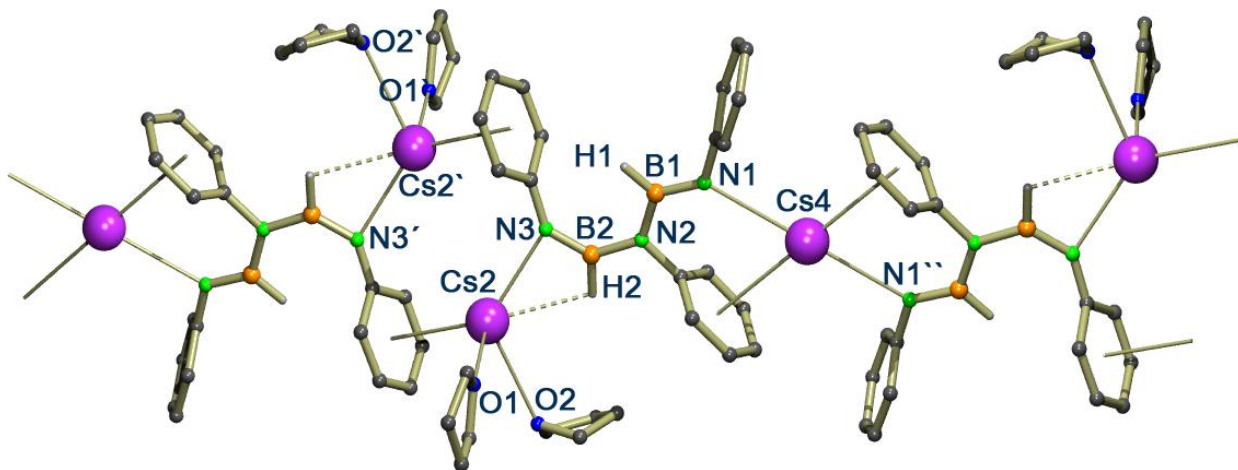


Abb. 6.21: Kristallstrukturausschnitt der $\{(DIPP)N[HBN(DIPP)]_2\}_2Cs_3^-\cdot(THF)_4$ -Einheit. Zur besseren Übersicht sind mit Ausnahme der BH-Wasserstoffatome H1 und H2 keine H-Atome und *i*Pr-Substituenten gezeigt.

Tabelle 6.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) der $\{(DIPP)N[HBN(DIPP)]_2\}_2Cs_3^-\cdot(THF)_4$ -Einheit.

Cs2-N3	2.978(5)	Cs2-O1	3.019(5)	Cs2-O2	3.140(9)
Cs2...H2	2.96(4)	Cs2...Ar _{Zentrum}	3.197(3)	Cs4-N1	3.168(4)
Cs4...Ar _{Zentrum}	3.321(4)	N1-Cs4-N1''	180.0	N1-B1	1.391(7)
N2-B1	1.452(7)	N2-B2	1.473(7)	N3-B2	1.400(6)
N1-B1-N2	123.8(3)	N2-B2-N3	131.3(3)		

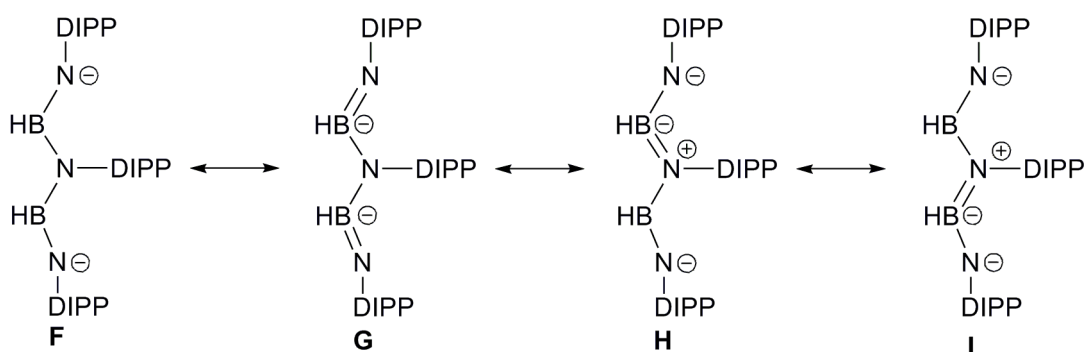


Abb. 6.22: Mögliche Resonanzstrukturen der NBNBN_2^{2-} -Einheit.

Wir vermuten, dass die Bildung von **6** wie in Abb. 6.23 gezeigt, verläuft. Während der Umsetzung ist die Bildung von mono- (**a**) und dicäsierten (**b**) Produkten zu erwarten. Während Aminoborane schwache Nukleophile darstellen, erhöht eine N-Metallierung die Elektronendichte am Stickstoff. Dadurch steigt der nukleophile Charakter beträchtlich an, so dass der stark partiell negativ geladene Stickstoff in einem viergliedrigen Übergangszustand nukleophil an das Boratom der monocäsierten Spezies addieren kann. Die Spaltung der NB-Bindung führt zur Bildung von Cäsium(2,6-Diisopropylanilid) (**c**) und der dicäsierten NBNBN-Cs_2 -Verbindung (**d**), die im Festkörper ein Koordinationspolymer ausbilden.

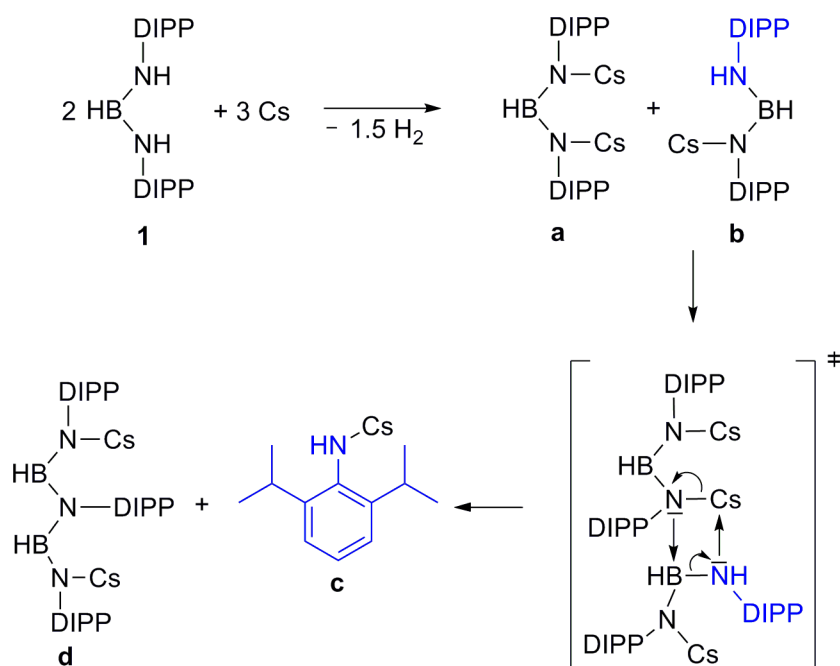


Abb. 6.23: Spekulativer Bildungsmechanismus von **6**.

6.6 Zusammenfassung

Die Umsetzung des Diaminoboran-Liganden $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ (**1**) mit $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ und $(\text{DMAT})_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ führte zu den Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexen $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ (**2**) und $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ (**3**). Diese Verbindungen zeigten ein unterschiedliches Reaktionsverhalten in der Ringöffnungspolymerisation von CHO. Während der Ca-Komplex nach 22 Stunden bei 100 °C in reinem Cyclohexenoxid lediglich die Isolierung von wenig Polycyclohexenoxid ermöglichte, erwies sich der Mg-Komplex als wesentlich aktiver. Das erhaltene Homopolymer zeigte eine sehr schmale Molmassenverteilung. Wir nehmen an, dass die Inaktivität des Ca-Komplexes auf Zersetzungsreaktionen während der Polymerisation zurückzuführen ist. Im Falle der Mg-Verbindung konnte eine thermische Stabilität von **2** gezeigt werden.

Die Umsetzung der Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe **2** und **3** mit Kalium und Cäsium ermöglichte die Isolierung von gemischt-metallischen Verbindungen. Die Bildung von Metall(I)-Verbindungen war nicht zu beobachten. Im Weiteren sollte untersucht werden, inwieweit die gemischt-metallischen Verbindungen **4** und **5** unter drastischeren Bedingungen mit z. B. Cäsium reagieren, um somit gegebenenfalls einen Weg zu Metall(I)-Verbindungen zu ermöglichen.

Ein bemerkenswertes Reaktionsverhalten zeigte der Diaminoboran-Ligand $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ (**1**) gegenüber elementarem Cäsium. Die Umsetzung generierte einen neuen dianionischen Liganden mit einem fünfatomigen NBNBN-Rückgrat. Dieser kann als hybride Struktur von zwei Bora-Amidinat-Liganden aufgefasst werden¹⁹ und stellt das isoelektronische Pendant zu neutralen N-Imidoilamidin²⁰ und monoanionischen β -Diketiminat-Liganden dar (Abb. 6.24).

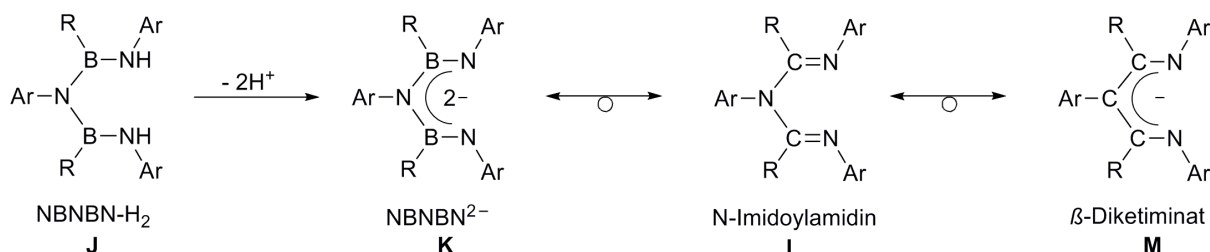


Abb. 6.24: Isoelektronische Liganden.

Infolge der vielfältigen Bindungstypen wird eine polymere Festkörperstruktur der Zusammensetzung $\{(\text{DIPP})\text{N}[\text{HBN}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{Cs}_3^+ \cdot (\text{THF})_4$, $[\text{HN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3 \cdot (\text{THF})_2$

ausgebildet. Die Kristallstruktur beschreibt die erste Struktur eines Cäsiumanilids. Die Hydrolyse von **6** sollte den dianionischen NBNBN-H₂ ergeben, der auf Grund seines dianionischen Charakters neue Möglichkeiten zur Synthese neuartiger bimetallischer Komplexe bietet. Des Weiteren sollte überprüft werden, inwieweit eine Umsetzung mit dem billigeren Kalium, das zudem eine einfachere Handhabung ermöglicht, diesen Liganden generiert. Weiterhin könnte eine Umsetzung des NBNBN-H₂ Liganden mit Cäsium respektive Kalium den Zugang zu einem weiteren neuartigen, dianionischen Liganden (NBNBNBN-H₂) ermöglichen.

6.7 Experimenteller Teil

Generelles. HB[NH(DIPP)]₂ (**1**)³ und (DMAT)₂Ca·(THF)₂²¹ wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert. Die Homopolymerisation von CHO wurde analog zu Kapitel 5 vorgenommen.

Synthese von [HB[N(DIPP)]₂]Mg·(THF)₃ (2**).** Eine Lösung von 2.32 g (6.37 mmol) HB[NH(DIPP)]₂ und 12.8 mL (0.5 M in Heptan, 6.40 mmol) (*n*-Bu)₂Mg wurden über Nacht gerührt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, wurde das hellbraune Rohprodukt aus 15 mL Hexan und 20 mL THF umkristallisiert. **2** wurde in Form von farblosen Stäbchen erhalten.

Ausbeute: 2.92 g (4.84 mmol, 76 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ = 1.13 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.78 (m, 12H, THF), 3.58 (m, 12H, THF), 3.82 (sept, 4H, CH(CH₃)₂), 4.61 (s, br, 1H, BH), 6.44 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, CH_(N-Aryl)), 6.72 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, CH_(N-Aryl)). ¹¹B NMR (160 MHz, THF-d₈): δ = 30.7. ¹³C NMR (75 MHz, THF-d₈): δ = 26.1 (CH(CH₃)₂), 26.1 (THF), 28.1 (CH(CH₃)₂), 68.4 (THF), 116.3, 122.2, 142.2, 157.5.

Synthese von [HB[N(DIPP)]₂]Ca·(THF)₄ (3**).** 1.20 g (3.29 mmol) HB[NH(DIPP)]₂ und 1.98 g (3.31 mmol) (DMAT)₂Ca·(THF)₂ wurden in 10 mL Benzol bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nachdem alle flüchtigen Substanzen unter Hochvakuum entfernt wurden, wurde das hellbraune Rohprodukt aus 20 mL THF umkristallisiert, um **3** in Form von farblosen Stäbchen zu erhalten.

Ausbeute: 1.24 g (1.79 mmol, 54 %, kristallin).

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ = 1.01 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 1.70 (m, 16H, THF), 3.54 (m, 16H, THF), 3.75 (sept, 4H, CH(CH₃)₂), 4.20 (s, br, 1H, BH), 6.22

(t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.65 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{11}B NMR (160 MHz, THF- d_8): $\delta = 30.0$. ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8): $\delta = 25.6$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.1 (THF), 29.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 68.3 (THF), 119.2, 123.6, 141.2, 154.6.

Anmerkung: $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ (**3**) zersetzt sich bei längerem Erhitzen bei 60 °C in THF.

Synthese von $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{MgK}_2 \cdot (\text{THF})_4$ (4**).** In 500 μL THF wurden 97.3 mg (161 μmol) $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ und 8.63 mg (208 μmol) Kalium 100 Stunden bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Mit voranschreitender Zeit ist eine Abnahme der Kaliummenge, ein Ausfallen eines grau-schwarzen, metallischen Niederschlags sowie die kristalline Bildung von **4** zu beobachten. Nach Aufschütteln der Reaktionslösung lässt man die metallischen Rückstände absetzen und trennt die aufgeschwemmten Kristalle ab.

Ausbeute: 121 mg (106 μmol , 66 %, kristallin).

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): $\delta = 0.96$ (m, br, 48H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.70 (m, 16H, THF), 3.54 (m, 16H, THF), 3.81 (sept, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.62 (s, br, 2H, BH), 6.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.66 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 8H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$). ^{11}B NMR (160 MHz, THF- d_8): $\delta = 30.0$. ^{13}C NMR (75 MHz, THF- d_8): $\delta = 24.8$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.8 (THF), 27.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 67.6 (THF), 114.0, 121.6, 141.2, 157.5.

Synthese von $\{\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{CaCs}_2 \cdot (\text{THF})_3$ (5**).** 55.1 mg (79.8 μmol) $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$ und 17.6 mg (132 μmol) Cäsium wurden in 500 μL THF 80 Stunden bei 65 °C erhitzt. Nachdem vom überschüssigen Cäsium abgetrennt wurde, wurde die blassgelbe Lösung auf 150 μL THF konzentriert. Über Nacht fielen bei RT farblose Plättchen aus.

Ausbeute: 25.3 mg (19.2 μmol , 48 %, kristallin).

Sobald das Produkt kristallin ausgefallen ist, kann ein ^1H NMR, ^{11}B NMR und ^{13}C NMR auf Grund der hohen Unlöslichkeit des Produktes in C_6D_6 , Mischungen aus $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}\text{d}_8$ und in THF- d_8 nicht angegeben werden. Zur genauen Bestimmung der Kristallzusammensetzung wurden die Kristalle mit CD_3OD gequench und über ^1H NMR charakterisiert. Das Spektrum zeigt eindeutige Signale von THF und 2,6-Diisopropylanilin. Im Verlauf der Umsetzung lässt sich jedoch vermutlich ein eindeutiges und sauberes des ungelösten Produktes angeben.

^1H NMR (300 MHz, THF- d_8): δ = 0.97 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 6.9 Hz, 48H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.69 (m, THF), 3.54 (m, THF), 3.78 (sept, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.81 (s, br, 2H, BH), 6.20 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.2 Hz, 4H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$), 6.66 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.2 Hz, 8H, $\text{CH}_{(\text{N-Aryl})}$).

Synthese von $\{(\text{DIPP})\text{N}[\text{HBN}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{Cs}_3\cdot(\text{THF})_4$, $[\text{HN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3\cdot(\text{THF})_2$ (6). In 500 μL THF wurden 29.5 mg (81.0 μmol) $\text{HB}[\text{NH}(\text{DIPP})]_2$ (1) und 24.0 mg (181 μmol) Cäsium bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Dabei ist im Verlauf der Umsetzung die vermehrte Bildung von gelben Stäbchen zu beobachten. Nach 70 Stunden wurde vom überschüssigen Cäsium abgetrennt und die gelbe Lösung langsam zur weiteren Kristallisation abgekühlt.

Ausbeute: 36.5 mg (13.6 μmol , 67 %, kristallin).

Ein ^1H NMR, ^{11}B NMR und ^{13}C NMR kann auf Grund der hohen Unlöslichkeit des Produktes in C_6D_6 , Mischungen aus $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF-}d_8$ und in THF- d_8 nicht angegeben werden. Zur genauen Bestimmung der Kristallzusammensetzung wurden die Kristalle mit CD_3OD gequench und über ^1H NMR charakterisiert. Das Spektrum zeigt eindeutige Signale von THF und 2,6-Diisopropylanilin.

6.8 Literatur

- 1 a) J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 133, 219; b) M. L. Cole, *Chem. Commun.* **2007**, 1579.
- 2 C. Fedorchuk, M. Copsey, T. Chivers, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 897.
- 3 J. Spielmann, M. Bolte, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 6934.
- 4 T. Chivers, D. J. Eisler, C. Fedorchuk, G. Schatte, H. M. Tuononen, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2119.
- 5 R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887.
- 6 P. C. Andrews, M. Brym, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 355.
- 7 A. M. Corrente, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10073.
- 8 J. K. Brask, T. Chivers, G. Schatte, *Chem. Commun.* **2000**, 1805.
- 9 I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, 305, 1136. Folgende Publikation beschreibt eine verbesserte Synthesevorschrift: D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1244.
- 10 S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754.
- 11 A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2008**, 32, 829.
- 12 C. Jones, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2008**, 2871.
- 13 S. Kriek, H. Görls, L. Yu, M. Reiher, M. Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2977.
- 14 J. Yu, X.-J. Yang, Y. Liu, Z. Pu, Q.-S. Li, Y. Xie, H. F. Schaefer, B. Wu, *Organometallics* **2008**, 27, 5800.
- 15 Für einen Übersichtsartikel zu organischen, heterobimetallischen Alkalimetall-Verbindungen siehe: M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2006**, 4755.

- 16 W. Clegg, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2011. Weitere Lithiuanilid-Strukturen wurden ebenfalls beschrieben: W. Clegg, L. Horsburgh, S. T. Liddle, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, A. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1225.
- 17 N-C Bindungsabstände variieren von 1.47 Å (N(sp³)-C(sp³)) über 1.43 Å (N(sp³)-C(sp²)) und 1.40 Å (N(sp²)-C(sp²)) nach 1.29 Å für eine C=N Doppelbindung. Siehe hierzu: P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, New York, **1987**.
- 18 M. Gärtner, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2008**, 1574.
- 19 Für strukturverwandte, isoelektronische Bora-Amidinat-/Amidinatl-Liganden (bamam) siehe: a) T. Chivers, C. Fedorchuk, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2643; b) T. Chivers, C. Fedorchuk, M. Parvez, *Organometallics* **2005**, *24*, 580.
- 20 a) J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2006**, 2089; b) C. Valdebenito, M. T. Garland, R. Quijada, R. Rojas, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 717.
- 21 F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2001**, *20*, 4161.

7. Kapitel

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Ringöffnungspolymerisation polarer Monomere mit mono- und bimetalischen Initiatoren untersucht werden. Die potentielle Anwendung von Komplexen der Gruppen II und XII in der Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO₂ wurde in den Kapiteln 2-4 ausführlich beschrieben. Des Weiteren wurden Möglichkeiten zur Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid und CHO aufgezeigt (Kapitel 4-6).

7.1 Bimetallische Magnesium-, Calcium- und Zink-Komplexe mit verbrückten β -Diketiminat-Liganden: Untersuchungen zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂

Vier neue, unterschiedlich verbrückte Bis(β -Diketiminat)-Liganden (HYD-H₂, META-H₂, PARA-H₂ und PYR-H₂) konnten in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Umsetzungen mit Ca[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ führten im Falle der PARA- und HYD-verbrückten Liganden zur ersten Synthese und Charakterisierung von bimetalischen, heteroleptischen Calcium-Komplexen (Abb. 7.1). Während sich HYD-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ instabil gegenüber Ligandenaustausch-Reaktionen zeigte, erwies sich PARA-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂ als stabil. Infolge der in der Ca-Chemie häufig auftretenden Instabilität der heteroleptischen Ca-Komplexe konnten für die META- und PYR-verbrückten Liganden lediglich die homoleptischen Verbindungen (META-Ca)₂ und (PYR-Ca)₂ erhalten werden. Weiterhin wurden zahlreiche heteroleptische Bis(β -Diketiminat)-Magnesium- und Zink-Komplexe, die verschiedene aktive Gruppen enthalten, synthetisiert.

Sowohl alle Ca- und Mg-Verbindungen als auch die NN- und pyridylenverbrückten Zink-Systeme waren inaktiv in der alternierenden Copolymerisation von CHO mit

CO₂. Neben den PARA-verbrückten Zink-Systemen zeigten vor allem die META-verbrückten, bimetalischen Zink-Katalysatoren eine außerordentlich hohe Aktivität. Für die Reaktivität der aktiven Gruppe wurde folgender Zusammenhang gefunden: $\text{Et} < \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 = \sim \text{SO}_2\text{Et}$. Ferner belegten die Polymerisationsstudien in Lösung eindeutig die Verwicklung und Bedeutsamkeit bimetallicher Zink-Katalysatoren. Zum einen initiierten, im Gegensatz zu den einkernigen, die zweikernigen Zink-Komplexe PARA-ZnEt₂ und META-ZnEt₂ die Copolymerisation, zum anderen zeigten die bimetalischen Katalysatoren eine außerordentlich hohe Aktivität unter verdünnten Bedingungen und ermöglichten bei annähernd quantitativer Umsetzung die Darstellung von Copolymeren mit hohen Molmassen. Zudem wurden höhere Aktivitäten für bimetalliche Komplexe als für analoge monometallische Modellverbindungen gefunden. Für alle Copolymere, die mit bimetalischen Zn-Katalysatoren erhalten wurden, lag ein hoher Anteil an Carbonatverbrückungen vor und die Copolymerisation wurde von keinen Nebenreaktionen begleitet.

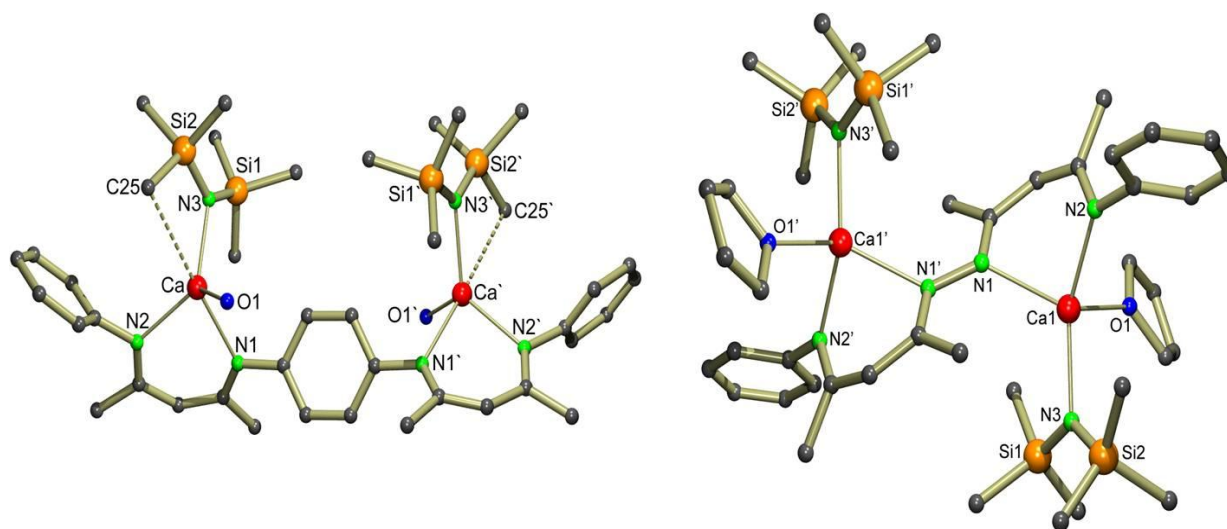


Abb. 7.1: Kristallstrukturen der ersten bimetalischen, heteroleptischen Calcium-Komplexe.

7.2 [Xanthdim]²⁻: Ein dianionischer Bis(β -Diiminat)-Ligand mit ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen in Alkali- und Erdalkalimetall-Komplexen

Der diprotische Bis(β -Diiminat)-Ligand [Xanthdim]H₂ wurde ebenfalls zur Darstellung bimetallicher Komplexe untersucht. Eine zweifache Deprotonierung ermöglichte die Darstellung des bimetalischen Mg-Komplexes [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂ und

des einkernigen Ca-Komplexes [Xanthdim](Ca·THF). In der alternierenden Copolymerisation von CHO und CO₂ erwies sich die Mg-Verbindung als inaktiv.

Interessanterweise liegen in beiden Erdalkalimetall-Komplexen beträchtliche Spannungen vor, die die enorme Flexibilität des Liganden unterstreichen. Während in dem einkernigen Calcium-Komplex [Xanthdim](Ca·THF) ein einzelnes Calciumzentrum von zwei β -Diiminat-Einheiten verbrückt wird, sind in der Mg-Verbindung [Xanthdim][MgN(SiMe₃)₂·THF]₂ die β -Diiminat-Einheiten voneinander abgewandt, so dass für den Mg...Mg-Abstand ein Wert von 8.003(3) Å gemessen wird. Dieser ist unserer Kenntnis nach der längste, je beobachtete Abstand in bimetalischen Magnesium-Komplexen. Auf Grund der interessanten Bindungseigenschaften wurde ebenfalls die Synthese eines bimetalischen Cäsium-Komplexes vorgenommen. In dieser Verbindung ([Xanthdim](Cs·Toluol)₂) sind beide β -Diiminat-Liganden in einer W-Konformation zu den Metallionen orientiert.

7.3 BODDI-H₂: Ein dianionischer β -Oxo- δ -Diimin-Ligand mit monoprotischem Charakter

Ebenfalls brachten die Umsetzungen des β -Oxo- δ -Diimin-Liganden (BODDI-H₂) einige außergewöhnliche Verbindungen hervor. Neben dem zweikernigen, homoleptischen Ca-Komplex (BODDI)₂Ca₂·(THF)₂, gelang auch die Synthese der einkernigen Komplexe (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF und (BODDI-H)CaN(SiMe₃)₂·THF. Beide monometallischen Komplexe repräsentieren die ersten monomeren Komplexe dieses Ligandentyps und bieten infolge ihres basischen Charakters interessante Möglichkeiten zur Synthese von heterometallischen Komplexen.

Die Umsetzung mit den schwereren Erdalkalimetall-Organen (Sr, Ba) ergab die bimetalischen, homoleptischen Komplexe (BODDI)₂M₂·(THF)₂ (M = Sr, Ba). Diese Komplexe stellen potentielle Präkatalysatoren in Verbindung mit Cokatalysatoren dar, deren Eigenschaften in der Ringöffnungspolymerisation von polaren Monomeren untersucht werden könnten.

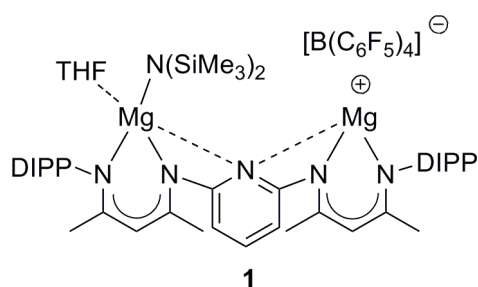
Der Komplex (BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF wurde ebenfalls wie die dargestellten Zink-Verbindungen (BODDI-H)ZnN(SiMe₃)₂, (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂, BODDI(ZnEt)₂ und BODDI(ZnOAc)₂ als Katalysator zur alternierenden Copolymerisation von CHO mit CO₂ untersucht. Nach 24 Stunden bei 10 bar CO₂ und 60 °C konnte jedoch keine Polymere isoliert werden. Weiterhin wurde eine hohe Aktivität von (BODDI-H)MgN

(SiMe₃)₂·THF in der Ringöffnungspolymerisation von *rac*-Lactid gefunden. Hierbei zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Aktivität vom verwendeten Lösungsmittel und der Temperatur. Die erhaltenen Polydispersitäten deuten auf Transesterifikations-Reaktionen hin.

7.4 Homopolymerisation von Cyclohexenoxid

In Kapitel 5 wurde eine Vielzahl der synthetisierten ein- und zweikernigen Ca-, Mg- und Zn-Komplexe in der Ringöffnungspolymerisation von CHO untersucht. Der Großteil initiierte die Homopolymerisation. Obgleich der heterogene Union-Carbid Katalysator, der industrielle Anwendungen findet, auf Calcium basiert, repräsentiert der bimetallische Ca-Komplex PARA-[CaN(SiMe₃)₂]₂·(CHO)₄ die erste erfolgreiche Verwendung eines homogenen Ca-Systems zur Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden. Der bimetallische Zink-Komplex (BODDI)[ZnN(SiMe₃)₂]₂ zeigte die höchste Aktivität aller untersuchten Komplexe. Es konnte kein allgemeiner Trend betreffend der Kernigkeit der Komplexe für die Aktivität beobachtet werden. Neben bimetallischen Verbindungen zeigten auch monometallische Komplexe eine außerordentlich hohe Aktivität. Dabei zeigten die Polyether relativ schmale Molekulargewichtsverteilungen.

Die Verwendung von *in situ* generierten mono- und dikationischen Komplexen verlief



vor allem im Falle der dikationischen Katalysatoren unter extrem starker Wärmeentwicklung unvorstellbar schnell. Der monokationische Mg-Komplex **1** hingegen ermöglichte einen kontrollierten Reaktionsverlauf. Dabei ist die Aktivität weiterhin außerordentlich hoch. Wir

vermuten, dass die ROP mit **1** nach einem kationischen Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft.

7.5 Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe: Untersuchungen zur Homopolymerisation von CHO und Reaktivität gegenüber Kalium und Cäsium

Die Umsetzung des Diaminoboran-Liganden HB[NH(DIPP)]₂ mit (*n*-Bu)₂Mg und (DMAT)₂Ca·(THF)₂ führte zu den Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexen [HB[N(DIPP)]₂]

$\text{Mg} \cdot (\text{THF})_3$ und $[\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2]\text{Ca} \cdot (\text{THF})_4$. Beide Verbindungen wurden in der Ringöffnungspolymerisation von CHO untersucht. Während der Calcium-Komplex nach 22 Stunden bei 100 °C in reinem Cyclohexenoxid lediglich die Isolierung von kleinen Mengen Polycyclohexenoxid ermöglichte, erwies sich der Mg-Komplex als wesentlich aktiver. Das erhaltene Homopolymer zeigte eine sehr schmale Molmassenverteilung. Die Umsetzung der Erdalkali-Bora-Amidinat-Komplexe mit Kalium und Cäsium führte zur Isolierung von gemischt-metallischen Verbindungen. Die Bildung von Metall(I)-Verbindungen war nicht zu beobachten.

Ein bemerkenswertes Reaktionsverhalten zeigte der Diaminoboran-Ligand $\text{HB}[\text{N}(\text{DIPP})]_2$ gegenüber Umsetzungen mit elementarem Cäsium, die im Festkörper zur Bildung des Koordinationspolymers $\{(\text{DIPP})\text{N}[\text{HBN}(\text{DIPP})]_2\}_2\text{Cs}_3 \cdot (\text{THF})_4$, $[\text{HN}(\text{DIPP})]_2\text{Cs}_3 \cdot (\text{THF})_2$ führten. Die Kristallstruktur beschreibt die erste Struktur eines Cäsiumanilids.

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl
BODDI-H ₂	β -Oxo- δ -Diimin-Ligand
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
CHC	Cyclohexencarbonat
CHO	Cyclohexenoxid
DIPP	2,6-Diisopropylphenyl
DMAT	2-Me ₂ N- α -Me ₃ Si-benzyl
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
J	Kopplungskonstante im NMR
kJ	Kilojoule
LA	Lactid
L _n	dauerhaft koordinierender Ligand
<i>M</i> _n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
<i>M</i> _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
Me	Methyl
Me ₃ Si	Trimethylsilyl
PC	zyklisches Propylencarbonat
PCH	Polycyclohexenoxid
PCHC	Polycyclohexencarbonat

PO	Propylenoxid
PDI	Polydispersionsindex (M_w/M_n)
PDLA	Poly(<i>D</i> -Lactid)
PLA	Poly(lactid)
PLLA	Poly(<i>L</i> -Lactid)
Ph	Phenyl-Rest
PPC	Polypropylencarbonat
ppm	parts per million
R	organischer Rest bzw. wie ausgezeichnet
<i>rac</i>	racemisch
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
S _N 2	nukleophile Substitution 2. Ordnung
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
TON	turnover number

Kristallstrukturdaten

Allgemeines

Alle bereits veröffentlichten Strukturen wurden bei der Cambridge Crystallographic Data Base (CCDB) hinterlegt und können von dort bezogen werden.

Kapitel 2

HYD-H₂

Formel	C ₃₄ H ₅₀ N ₄
Formelgewicht	514.78
Farbe/Aussehen	gelb/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	17.2928(8) 13.1564(7) 16.0570(7)
α, β, γ [°]	90 114.996(2) 90
V [Å ³]	3310.0(3)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.033
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.060
Temperatur (K)	173
Θ _{min-max} [°]	1.3; 25.4
hkl-Bereich	−20:14; −11:15; −19:19
Reflexe, gemessen	13341
Reflexe, unabhängig	6040
R(int)	0.036
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	3613
R ₁	0.0679
ωR ₂	0.2088
GOF	1.06
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.21/0.14

HYD-(ZnEt)₂

Formel	C ₃₈ H ₅₈ N ₄ Zn ₂
Formelgewicht	701.66
Farbe/Aussehen	gelb/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	15.2419(3) 16.6230(3) 15.7753(3)
α, β, γ [°]	90 94.7960(10) 90
V [Å ³]	3982.93(13)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.170
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.232
Temperatur (K)	296
Θ _{min-max} [°]	1.8; 25.5
hkl-Bereich	−18:18; −20:20; −19:19
Reflexe, gemessen	53094
Reflexe, unabhängig	7411
R(int)	0.056
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	4934
R ₁	0.0429
ωR ₂	0.1189
GOF	1.02
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.38/0.47

PYR-(ZnEt)₂

Formel	C ₄₃ H ₆₁ N ₅ Zn ₂
Formelgewicht	778.75
Farbe/Aussehen	farblos/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.50
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	11.6831(2) 14.2544(2) 14.5619(2)
α , β , γ [°]	67.162(2) 79.572(2) 70.257(2)
V [Å ³]	2100.10(13)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.232
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.176
Temperatur (K)	203
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.5; 27.1
hkl-Bereich	–14:14; –18:18; –18:18
Reflexe, gemessen	80788
Reflexe, unabhängig	9230
R(int)	0.047
Reflexe, beobachtet [$I > 2.0 \sigma(I)$]	7312
R_1	0.0333
ωR_2	0.0878
GOF	1.07
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.64/0.59

PYR-(ZnO₂SEt)₂

Formel	C ₄₃ H ₆₁ N ₅ O ₄ S ₂ Zn ₂
Formelgewicht	906.89
Farbe/Aussehen	gelb/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.20 x 0.70
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	11.2229(3) 28.1674(8) 15.3663(4)
α, β, γ [°]	90 108.547(2) 90
V [Å ³]	4605.3(2)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.308
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.176
Temperatur (K)	203
θ _{min-max} [°]	1.6; 25.7
hkl-Bereich	−13:13; −34:34; −18:18
Reflexe, gemessen	89534
Reflexe, unabhängig	8731
R(int)	0.096
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	6174
<i>R</i> ₁	0.0439
ωR ₂	0.1091
GOF	1.05
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.68/0.63

META-[ZnN(SiMe₃)₂]₂

Formel	C ₅₂ H ₈₈ N ₆ Si ₄ Zn ₂ ·(C ₆ H ₆)
Formelgewicht	1118.53
Farbe/Aussehen	farblos/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	10.9191(8) 35.169(3) 18.4217(14)
α, β, γ [°]	90 95.451(5) 90
V [Å ³]	7042.2(10)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	0.981
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.711
Temperatur (K)	193
Θ _{min-max} [°]	1.2; 28.4
hkl-Bereich	−14:14; −45:46; −24:24
Reflexe, gemessen	1360208
Reflexe, unabhängig	17484
R(int)	0.114
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	9114
<i>R</i> ₁	0.0708
ω <i>R</i> ₂	0.2374
GOF	1.08
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.82/0.72

PARA-[ZnN(SiMe₃)₂]₂

Formel	C ₅₂ H ₈₈ N ₆ Si ₄ Zn ₂ ·(C ₆ H ₆)
Formelgewicht	1118.53
Farbe/Aussehen	hellgelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.50 x 0.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	18.469(3) 21.213(4) 19.522(4)
α, β, γ [°]	90 117.927(10) 90
V [Å ³]	6758(2)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.099
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.817
Temperatur (K)	203
Θ _{min-max} [°]	1.5; 27.6
hkl-Bereich	−23:24; −27:27; −25:25
Reflexe, gemessen	88638
Reflexe, unabhängig	15599
R(int)	0.079
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	10876
<i>R</i> ₁	0.0397
ωR ₂	0.1038
GOF	0.99
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.33/0.43

HYD-(*n*-BuMg)₂·(THF)₂

Formel	C ₅₀ H ₈₂ Mg ₂ N ₄ O ₂
Formelgewicht	819.82
Farbe/Aussehen	gelb/Rhomben
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.20 x 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	19.7645(6) 14.2070(4) 19.9546(7)
α, β, γ [°]	90 114.675(2) 90
V [Å ³]	5091.5(3)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.069
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.086
Temperatur (K)	173
Θ _{min-max} [°]	1.8; 27.5
hkl-Bereich	–25:25; –18:18; –25:24
Reflexe, gemessen	60361
Reflexe, unabhängig	11499
R(int)	0.062
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	7636
<i>R</i> ₁	0.0673
ωR ₂	0.1956
GOF	1.04
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.62/0.62

PYR-(*n*-BuMg)₂

Formel	C ₄₇ H ₆₉ Mg ₂ N ₅
Formelgewicht	752.69
Farbe/Aussehen	gelb/Rhomben
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a, b, c [Å]	24.4158(12) 11.9268(6) 17.3953(8)
α, β, γ [°]	90 116.711(3) 90
V [Å ³]	4525.0(4)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.105
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.085
Temperatur (K)	193
θ _{min-max} [°]	1.9; 24.5
hkl-Bereich	−28:28; −14:14; −20:20
Reflexe, gemessen	35759
Reflexe, unabhängig	3915
R(int)	0.107
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	2739
R ₁	0.0585
ωR2	0.1504
GOF	1.09
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.25/0.43

PARA-[MgN(SiMe₃)₂·THF]₂

Formel	C ₆₀ H ₁₀₄ Mg ₂ N ₆ O ₂ Si ₄
Formelgewicht	1102.47
Farbe/Aussehen	gelb/Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	11.5821(6) 16.6496(8) 18.0968(9)
α, β, γ [°]	90 107.729(2) 90
V [Å ³]	3324.0(3)
Z	2
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.102
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.151
Temperatur (K)	203
Θ _{min-max} [°]	1.7; 25.7
hkl-Bereich	−14:14; −20:20; −22:22
Reflexe, gemessen	66559
Reflexe, unabhängig	6324
R(int)	0.046
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	5313
<i>R</i> ₁	0.0404
ω <i>R</i> ₂	0.1118
GOF	1.03
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.47/0.49

PYR-[MgN(SiMe₃)₂]₂·THF

Formel	C ₅₅ H ₉₅ Mg ₂ N ₇ OSi ₄
Formelgewicht	1031.36
Farbe/Aussehen	gelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.40 x 0.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	14.2178(4) 18.6263(6) 24.0234(7)
α, β, γ [°]	90 90.062(2) 90
V [Å ³]	6362.0(3)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.077
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.153
Temperatur (K)	203
Θ _{min-max} [°]	1.4; 24.2
hkl-Bereich	−16:16; −21:21; −27:27
Reflexe, gemessen	141319
Reflexe, unabhängig	10125
R(int)	0.100
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	6074
<i>R</i> ₁	0.0490
ωR ₂	0.1381
GOF	1.00
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.33/0.22

(HYD-Ca)₂

Formel	C ₆₈ H ₉₆ Ca ₂ N ₈
Formelgewicht	1105.69
Farbe/Aussehen	gelb/Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.40 x 0.50
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, b, c [Å]	9.563(5) 22.047(12) 31.120(15)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	6561(6)
Z	8
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.119
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.218
Temperatur (K)	293
Θ _{min-max} [°]	1.1; 25.0
hkl-Bereich	–11:11; –26:26; –36:32
Reflexe, gemessen	47563
Reflexe, unabhängig	11555
R(int)	0.156
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	8075
<i>R</i> ₁	0.0906
ω <i>R</i> ₂	0.2078
GOF	1.10
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.34/0.34

HYD-[CaN(SiMe₃)₂·THF]₂

Formel	C ₅₄ H ₁₀₀ Ca ₂ N ₆ O ₂ Si ₄ ·(C ₆ H ₆) ₂
Formelgewicht	1214.14
Farbe/Aussehen	orange/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	13.9606(4) 15.5500(5) 17.9974(5)
α, β, γ [°]	90 101.808(3) 90
V [Å ³]	3824.3(2)
Z	2
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.054
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.253
Temperatur (K)	296
θ _{min-max} [°]	1.7; 25.0
hkl-Bereich	−16:16; −18:18; −21:21
Reflexe, gemessen	46522
Reflexe, unabhängig	6746
R(int)	0.045
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	4327
<i>R</i> ₁	0.0530
ωR ₂	0.1663
GOF	1.02
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.27/0.45

(META-Ca)₂

Formel	$\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{Ca}_2\text{N}_8 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)$
Formelgewicht	1335.98
Farbe/Aussehen	hellgelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.05 x 0.10 x 0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
a, b, c [Å]	30.800(4) 16.172(2) 16.660(2)
α, β, γ [°]	90 107.606(8) 90
V [Å ³]	7909.6(17)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.122
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.192
Temperatur (K)	203
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.4; 24.4
hkl-Bereich	–35:35; –18:18; –18:19
Reflexe, gemessen	41637
Reflexe, unabhängig	6380
R(int)	0.157
Reflexe, beobachtet [$I > 2.0 \sigma(I)$]	3787
R_1	0.0872
ωR_2	0.2436
GOF	1.04
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.60/0.74

PARA-[CaN(SiMe₃)₂·THF]₂

Formel	C ₆₀ H ₁₀₄ Ca ₂ N ₆ O ₂ Si ₄
Formelgewicht	1134.01
Farbe/Aussehen	hellgelb/Rauten
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pccn</i>
a, b, c [Å]	34.0276(9) 10.3059(3) 19.5596(5)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	6859.3(3)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.098
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.277
Temperatur (K)	203
θ _{min-max} [°]	1.2; 25.4
hkl-Bereich	−40:33; −9:12; −23:23
Reflexe, gemessen	49558
Reflexe, unabhängig	6281
R(int)	0.075
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	4038
R ₁	0.0495
ωR ₂	0.1470
GOF	1.03
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.34/0.25

Kapitel 3

[Xanthdim]{Mg[N(SiMe₃)₂]₂·(THF)₂}₂

Formel	C ₈₁ H ₁₂₀ Mg ₂ N ₆ O ₃ Si ₄ ·(C ₆ H ₆) _{2.5}
Formelgewicht	1582.09
Farbe/Aussehen	hellgelb/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a, b, c [Å]	18.326(2) 27.314(3) 21.130(2)
α, β, γ [°]	90 115.644(6) 90
V [Å ³]	9535.0(18)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.102
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.125
Temperatur (K)	173
Θ _{min-max} [°]	1.2; 24.8
hkl-Bereich	–21:21; –31:32; –24: 24
Reflexe, gemessen	158975
Reflexe, unabhängig	16333
R(int)	0.110
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	10387
<i>R</i> ₁	0.0658
ωR ₂	0.1879
GOF	1.03
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.35/0.65

[Xanthdim](Ca·THF)

Formel	$\text{C}_{65}\text{H}_{76}\text{CaN}_4\text{O}_2$
Formelgewicht	985.38
Farbe/Aussehen	gelb/Rauten
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.40 x 0.50
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	13.414(2) 15.571(3) 15.920(3)
α, β, γ [°]	106.18(2) 112.26(2) 91.33(2)
V [Å ³]	2924.3(11)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.119
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.152
Temperatur (K)	180
Reflexe, gemessen	19563
Reflexe, unabhängig	9896
R(int)	0.044
Reflexe, beobachtet [$I > 2.0 \sigma(I)$]	9896
R_1	0.0494
ωR_2	0.1314
GOF	1.03
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.53/0.52

[Xanthdim](Cs·(Toluol)₂)₂

Formel	C ₆₈ H ₇₆ Cs ₂ N ₄ O·(C ₇ H ₈) ₃
Formelgewicht	1507.56
Farbe/Aussehen	gelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a, b, c [Å]	26.3062(10) 13.9374(5) 21.3637(7)
α, β, γ [°]	90 91.916(2) 90
V [Å ³]	7826.9(5)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.279
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.979
Temperatur (K)	173
Θ _{min-max} [°]	1.5; 24.9
hkl-Bereich	−31:30; −14:16; −25:25
Reflexe, gemessen	80307
Reflexe, unabhängig	13457
R(int)	0.071
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	9045
<i>R</i> ₁	0.0563
ω <i>R</i> ₂	0.1277
GOF	1.02
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.95/0.90

Kapitel 4

(BODDI-H)MgN(SiMe₃)₂·THF

Formel	C ₄₁ H ₆₉ MgN ₃ O ₂ Si ₂
Formelgewicht	716.48
Farbe/Aussehen	hellgelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.30
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.3182(13) 10.1299(15) 25.815(4)
α , β , γ [°]	82.943(3) 86.793(3) 66.921(3)
V [Å ³]	2224.7(6)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.070
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	0.128
Temperatur (K)	183
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	0.8; 27.2
hkl-Bereich	–11:11; –13:12; –33:33
Reflexe, gemessen	35406
Reflexe, unabhängig	9752
R(int)	0.064
Reflexe, beobachtet [$I > 2.0 \sigma(I)$]	6601
R_1	0.0629
ωR_2	0.1947
GOF	1.08
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.44/0.43

(BODDI-H)CaN(SiMe₃)₂·(THF)₂

Formel	C ₄₅ H ₇₇ CaN ₃ O ₃ Si ₂
Formelgewicht	804.36
Farbe/Aussehen	hellgelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.50 x 0.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
a, b, c [Å]	22.7223(13) 15.4792(10) 17.1644(9)
α, β, γ [°]	90 110.150(3) 90
V [Å ³]	5667.6(6)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	0.943
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.186
Temperatur (K)	203
Θ _{min-max} [°]	0.9; 23.9
hkl-Bereich	−20:24; −17:14; −19:19
Reflexe, gemessen	36002
Reflexe, unabhängig	7552
R(int)	0.079
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	3714
R ₁	0.0588
ωR ₂	0.1632
GOF	0.92
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.18/0.27

(BODDI)₂Ca₂·(THF)₂

Formel	C ₇₀ H ₁₀₀ Ca ₂ N ₄ O ₄ ·(C ₆ H ₆) _{0.5}
Formelgewicht	1180.76
Farbe/Aussehen	gelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a, b, c [Å]	22.5784(7) 22.5866(8) 26.9834(10)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	13760.7(8)
Z	8
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.140
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.215
Temperatur (K)	203
Θ _{min-max} [°]	1.5; 24.1
hkl-Bereich	−21:25; −25:23; −31:31
Reflexe, gemessen	92391
Reflexe, unabhängig	9689
R(int)	0.118
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	5661
R ₁	0.0527
ωR2	0.1371
GOF	0.92
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.23/0.27

(BODDI)₂Sr₂·(THF)₂

Formel	C ₇₀ H ₁₀₀ N ₄ O ₄ Sr ₂ ·(C ₆ H ₆) _{0.5}
Formelgewicht	1275.85
Farbe/Aussehen	gelb/Nadeln
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.20
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a, b, c [Å]	22.8943(10) 22.7862(11) 26.9178(12)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	14.042.3(11)
Z	8
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.207
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.567
Temperatur (K)	203
Θ _{min-max} [°]	1.5; 25.1
hkl-Bereich	−27:27; −26:27; −32:31
Reflexe, gemessen	258273
Reflexe, unabhängig	12505
R(int)	0.351
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	5789
R ₁	0.0751
ωR ₂	0.1691
GOF	0.96
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.47/0.53

(BODDI)₂Ba₂·(THF)₂

Formel	C ₇₀ H ₁₀₀ Ba ₂ N ₄ O ₄
Formelgewicht	1336.20
Farbe/Aussehen	gelb/Rauten
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a, b, c [Å]	19.3289(5) 20.2572(6) 18.5229(5)
α, β, γ [°]	90 107.0380(10) 90
V [Å ³]	6934.3(3)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.280
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.175
Temperatur (K)	203
θ _{min-max} [°]	1.7; 32.1
hkl-Bereich	−25:25; −29:22; −26:24
Reflexe, gemessen	36175
Reflexe, unabhängig	9940
R(int)	0.049
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	7483
R ₁	0.0376
ωR2	0.1099
GOF	1.12
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−1.51/0.85

Kapitel 6**[HB[N(DIPP)]₂]Mg·(THF)₃**

Formel	C ₃₆ H ₅₉ MgBN ₂ O ₃
Formelgewicht	602.97
Farbe/Aussehen	farblos/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.40 x 0.50
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, b, c [Å]	10.6623(10) 17.9478(15) 18.8680(16)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	3610.7(5)
Z	4
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.109
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.084
Temperatur (K)	173
Θ _{min-max} [°]	2.2; 26.4
hkl-Bereich	−13:9; −22:22; −23:22
Reflexe, gemessen	24270
Reflexe, unabhängig	7347
R(int)	0.083
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	5296
<i>R</i> ₁	0.0612
ωR ₂	0.1698
GOF	1.04
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.25/0.32

[HB[N(DIPP)]₂]Ca·(THF)₄

Formel	C ₄₀ H ₆₇ CaBN ₂ O ₄
Formelgewicht	690.85
Farbe/Aussehen	farblos/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	10.030(3) 10.118(3) 11.166(4)
α, β, γ [°]	81.411(8) 66.447(7) 74.674(7)
V [Å ³]	1000.6(6)
Z	1
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.146
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.197
Temperatur (K)	103
Θ _{min-max} [°]	2.0; 28.3
hkl-Bereich	−12:13; −13:13; −14:14
Reflexe, gemessen	9624
Reflexe, unabhängig	8065
R(int)	0.027
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	6997
R ₁	0.0463
ωR ₂	0.1061
GOF	1.02
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−0.26/0.37

{HB[N(DIPP)]₂}₂MgK₂·(THF)₄

Formel	C ₆₄ H ₁₀₂ B ₂ K ₂ MgN ₄ O ₄
Formelgewicht	1115.62
Farbe/Aussehen	farblos/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Aba</i> 2
a, b, c [Å]	19.8825(7) 19.8908(7) 17.7458(7)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	7018.1(4)
Z	8
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.056
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.187
Temperatur (K)	173
Θ _{min-max} [°]	1.9; 24.8
hkl-Bereich	–23:23; –23:23; –20:20
Reflexe, gemessen	57590
Reflexe, unabhängig	6000
R(int)	0.075
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	4896
<i>R</i> ₁	0.0612
ω <i>R</i> ₂	0.1722
GOF	1.07
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.23/0.30

{HB[N(DIPP)]₂}₂CaCs₂·(THF)₃

Formel	C ₆₀ H ₉₄ B ₂ CaCs ₂ N ₄ O ₃ ·THF
Formelgewicht	1319.02
Farbe/Aussehen	farblos/Plättchen
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.40 x 0.40
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a, b, c [Å]	23.575(8) 22.358(7) 25.410(8)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	13393(7)
Z	8
ρ _{ber.} [g·cm ⁻³]	1.308
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.211
Temperatur (K)	173
θ _{min-max} [°]	1.5; 26.5
hkl-Bereich	−29:21; −21:27; −30:30
Reflexe, gemessen	40403
Reflexe, unabhängig	13707
R(int)	0.090
Reflexe, beobachtet [<i>I</i> > 2.0 σ(<i>I</i>)]	7276
<i>R</i> ₁	0.0615
ωR ₂	0.2091
GOF	0.99
Δρ _{fin} (min/max) [e·Å ⁻³]	−1.25/0.95

 $\{\text{HN(DIPP)[HBN(DIPP)]}_2\}_2\text{Cs}_3 \cdot (\text{THF})_4$, $[\text{HN(DIPP)}_2]\text{Cs}_3$

Formel	$\text{C}_{88}\text{H}_{138}\text{B}_4\text{Cs}_3\text{N}_6\text{O}_4$, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cs}_3\text{N}_2$
Formelgewicht	2681.52
Farbe/Aussehen	gelb/Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.40
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	10.995(5) 18.161(11) 19.720(17)
α , β , γ [°]	114.76(5) 98.35(5) 101.76(4)
V [Å ³]	3381(4)
Z	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.317
μ (Mo K α) [mm ⁻¹]	1.317
Temperatur (K)	173
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.2; 24.9
hkl-Bereich	–12:12; –19:21; –19:22
Reflexe, gemessen	52865
Reflexe, unabhängig	11511
R(int)	0.031
Reflexe, beobachtet [$I > 2.0 \sigma(I)$]	9036
R_1	0.0386
ωR_2	0.0967
GOF	1.05
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (min/max) [e·Å ⁻³]	–0.66/0.76

Publikationsliste

- 1.) **Ca-mediated styrene polymerization: tacticity control by ligand design.** D. F.-J. Piesik, K. Häbe, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5652-5661.
- 2.) **Superbulky metallocene complexes of the heavier alkaline-earth metals strontium and barium.** L. Orzechowski, D. F.-J. Piesik, C. Ruspic, S. Harder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 4742-4746.
- 3.) **Binuclear magnesium, calcium and zinc complexes based on bis(salicylaldimine) ligands with rigid bridges.** S. Range, D. F.-J. Piesik, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3442-3451.
- 4.) ***Bimetallic Calcium and Zinc Complexes with Bridged β -Diketimate Ligands: Investigations on Epoxide/CO₂ Copolymerization.** D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, 27, 6178-6187.
- 5.) **Convenient synthesis and crystal structure of a monomeric zinc hydride complex with a three-coordinate metal center.** J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 3455-3456.
- 6.) ***Binuclear Magnesium, Calcium, and Zinc Complexes Based on Nitrogen-Nitrogen-Coupled Salicylaldimate and β -Diketimate.** D. F.-J. Piesik, R. Stadler, S. Range, S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3569-3576.
- 7.) ***Peculiar Binding Modes of a Ligand with Two Adjacent β -Diiminato Binding Sites in Alkali and Alkaline-Earth Metal Chemistry.** D. F.-J. Piesik, P. Haack, S. Harder, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11259-11264.
- 8.) **Thermal Decomposition of Mono- and Bimetallic Magnesium Amidoborane Complexes.** J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, S. Harder, *Chem.-Eur. J.* **2010**, eingereicht zur Publikation.

- 9.) ***Syntheses and Structures of Bimetallic Magnesium Amide Complexes and Preliminary Investigations in CHO-Homopolymerisation.** D. F.-J. Piesik, R. Stadler, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.
- 10.) ***Mono- and Binuclear Alkaline-Earth Metal and Zinc Complexes of a sterically Demanding β -Oxo- δ -Diiminate Ligand.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.
- 11.) ***Early Main Group Bora-Amidinate Complexes as Catalysts in CHO-Homopolymerization.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.
- 12.) ***Reduction of Bora-Amidinate Alkaline-Earth Metal Complexes.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.
- 13.) ***Reductive Formation of the Dianion $\text{RNB(H)N(R)B(H)NR}^{2-}$.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, Manuskript in Vorbereitung.

* Veröffentlichungen die aus dieser Arbeit entstanden sind.

Konferenzbeiträge

Poster

- 1.) **Calcium mediated living syndioselective styrene polymerization.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, Netherlands Catalysis and Chemistry Conference, Noordwijkerhout, Niederlande, März 2006.
- 2.) **New calcium-initiators for living and syndioselective styrene polymerization.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, International Conference on Coordination Chemistry, Kapstadt, Südafrika, August 2006.
- 3.) **New calcium-initiators for living and syndioselective styrene polymerization.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, Ferrocentagung, Kaiserslautern, Deutschland, Februar 2007.
- 4.) ***Bimetallic Catalysts for Homo- and Copolymerization of Cyclic Ethers.** S. Range, D. F.-J. Piesik, S. Harder, Netherlands Catalysis and Chemistry Conference, Noordwijkerhout, Niederlande, März 2008.
- 5.) ***Bimetallic Magnesium, Calcium and Zinc complexes based on Bis(β -Diketimate) Ligands: Structure, Reactivity and Polymerization Behaviour.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, International Conference on Organometallic Chemistry, Rennes, Frankreich, Juli 2008.
- 6.) ***Well-defined β -Diketimate-Calcium, -Magnesium and -Zinc-Complexes: Structure, Reactivity and Polymerization Properties.** D. F.-J. Piesik, S. Harder, Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, München, Deutschland, Oktober 2008.
- 7.) ***Convenient Synthesis and Early Main Group Chemistry of a New Bora-Amidinate Ligand.** D. F.-J. Piesik, J. Spielmann, S. Range, S. Harder, EuCheMS International Conference on Organometallic Chemistry, Göteborg, Schweden, Juni 2009.

8.) *Investigations of a Novel Bora-Amidinate Ligand in Lanthanide Chemistry.

S. Range, J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, S. Harder, International Conference on f-Elements, Köln, Deutschland, August **2009**.

9.) *Nitrogen-Nitrogen Coupled Salicylaldiminate and β -Diketiminato Ligands for Bimetallic Complexes.

R. Stadler, D. F.-J. Piesik, S. Harder, Netherlands Catalysis and Chemistry Conference, Noordwijkerhout, Niederlande, März **2010**.

10.) *Alkaline-Earth and Lanthanide Metal Complexes with a Boraamidinate Ligand: Preliminary Investigations in Cyclohexene Oxide Polymerization.

D. F.-J. Piesik, D. Naglav, S. Harder, Netherlands Catalysis and Chemistry Conference, Noordwijkerhout, Niederlande, März **2010**.

* Posterbeiträge die aus dieser Arbeit entstanden sind.

Danksagung

Als erstes gilt mein Dank vor allem Herrn Prof. Dr. Sjoerd Harder für die Betreuung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Die ausgiebigen fachlichen Diskussionen und vielen Ratschläge haben sehr zum Gelingen beigetragen. Außerdem möchte ich mich für die Ermittlung der Röntgenstrukturdaten an dieser Stelle bei ihm bedanken.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Weiterhin danke ich der DFG für die finanzielle Unterstützung.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Roland Boese, Herrn Michael Kirchner und Herrn Dieter Bläser für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Meinen Dank aussprechen möchte ich Herrn Heinz Bandmann für die Aufnahme der 500 MHz NMR-Spektren und seine ständige Diskussionsbereitschaft. Frau Ursula Giebel danke für die Einweisung am 300 MHz-NMR-Spektrometer und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen.

Ebenfalls danke ich Herrn Dieter Jacobi und Herrn Dr. K. Knoll von der BASF AG für die Durchführung der GPC-Analysen.

Frau Kerstin Brauner und Frau Veronika Hiltenkamp danke ich für die Messungen der Elementaranalysen.

Peter Haack und Prof. Dr. Christian Limberg von der Humboldt-Universität zu Berlin danke ich für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit.

Frau Dr. Julie Brettar, Herrn Dr. Frank Buch, Frau Julia Intemann, Herrn Dr. Lars Orzechowski, Herrn Sven Range, Herrn Christian Ruspic und Herrn Jan Spielmann danke ich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, sowie für die permanente

Hilfsbereitschaft und alles nicht die Chemie betreffende. Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Arbeitskreise Epple und Schulz für das ausgezeichnete Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Bedanken möchte ich mich besonders herzlich bei meiner Familie und Freundin für ihre jahrelange Unterstützung und ihr großes Vertrauen. Deswegen ist Ihnen diese Arbeit gewidmet.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Dirk Piesik
Franz-Liszt-Str. 5
46282 Dorsten

Geb. am 27.12.1980 in Bottrop
ledig, deutsch

Schulbildung

August 1987 – Juni 2000
Grundschule und Gymnasium in Dorsten
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

Oktober 2000 – September 2005
Studium der Chemie an der Universität Duisburg-Essen

November 2005 – Februar 2010
Promotion an der Universität Duisburg-Essen in anorganischer Chemie